This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06907047 6

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1861.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG 1861.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

DREI UND ACHTZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1861.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

Inhalt

des drei und achtzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes und zweites Heft.

		Seite
I.	Chemische Untersuchung des Torflagers von Awandus im Kirchspiele St. Simonis in Ehstland. Von Prof. Dr. Petzholdt	1
II.	Die Theorie des Bleichens mittelst schwefliger Säure. Von W. Heldt.	20
III.	Beiträge zur Kenntniss der Eigenschaften der Stärke.	
	I. Ueber das Verhalten einiger Stärkearten gegen Wasser, Alkohol und Jodlösungen. Von Dr. J. J. Pohl.	35
	II. Ueber das hygroskopische Verhalten mehrerer Stärkearten. Von Wilhelm Nossian . .	41
	III. Ueber die Kleisterbildung bei verschiedenen Stärkearten. Von Eduard Lippmann . .	51

Seite

IV. Versuche, die Unterchlorsäure auf jodometrischem Wege zu analysiren. Von Dr. Hermann Ludwig Cohn in Breslau 53

V. Ueber einige Jodverbindungen. Von Dr. Hermann Kaemmerer 65

VI. Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes. Von C. F. Schönbein in Basel.

VII. Bemerkungen über das Dianium. Von R. Hermann . 106

VIII. Notiz über die mineralischen Dianate. Von Fr. v. Kobell 110

IX Ueber den Einfluss einiger Mineralsäuren auf die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser. Von E. Bacaloglo 111

X. Ist Ammoniak ein normaler Harnbestandtheil? Von Dr. G. Neubauer 117

XI. Notizen.

1. Leichte Darstellungsart des Xanthins und verwandter Stoffe aus thierischen Organen . . 121
2. Triäthylphosphin und Jodoform 122
3. Verbindung des salpetersauren Aethyloxyds mit Aldehyd 123
4. Darstellung des Murexids 124
5. Künstliche Pseudomorphosen 126
6. Unterphosphorigsaures Chinin 127
7. Ueber die Schwefelsäure . . . . . —
8. Reduction des Kaliums aus Kalihydrat . . . 128

Drittes Heft.

XII. Ueber die Producte, welche durch Einwirkung des Natriumamalgams auf Oxaläther gebildet werden. Von C. Löwig 129

Seite

XIII. Notiz über phosphorisches Leuchten des Fleisches. Von W. Hankel 153

XIV. Zur Frage über die sogenannte künstliche Umwandlung chondrogenen Knorpels in collagenen. Von Max Schultze, ord. Prof. der Anatomie in Bonn . . 162

XV. Ueber das Tyrosin 171

XVI. Nachweisung der Gallensäuren 180

XVII. Bestimmung des Albumins mittelst übermangansauren Kalis 184

XVIII. Ueber die Thianisoinsäure 185

XIX. Notizen.

1. Ueber Isopren und Kautschin 188
2. Neue in Alkohol lösliche Farbstoffe 189
3. Ueber Bereitung des Anilins nach Béchamp . 190
4. Trennung der Aethylbasen von einander . . 191
5. Neue Krystallform des Chlornatriums . . . 192
6. Verbesserung beim Brodbacken . . . . . —

Viertes Heft.

XX. Zu Hermann's Bemerkungen über die Diansäure. Von Fr. v. Kobell 193

XXI. Eine Reaction der Vanadinsäure 195

XXII. Ueber ein fünftes der Alkaligruppe angehörendes Element 198

XXIII. Ueber das Fluorzirkon und seine Verbindungen. Von C. Marignac 201

XXIV. Ueber die Verbindungen der Salpetersäure mit Eisenoxyd 209

XXV. Ueber ein Doppelsalz aus kohlensaurem Kalk und Chlorcalcium. Von J. Fritzsche 213

		Seite
XXVI.	Einwirkung des Broms auf Stickoxyd	221
XXVII.	Ueber Cäspitin und andere durch Destillation des Torfes gebildete Basen	224
XXVIII.	Ueber Anilin und Phenamein	226
XXIX.	Ueber den Anisalkohol und zwei daraus entstehende sauerstoffhaltige Basen. Von S. Cannizzaro	229
XXX.	Ueber den Anisalkohol und eine neue mit der Anissäure homologe Säure. Von S. Cannizzaro	232
XXXI.	Ueber den Cuminalkohol und drei davon derivirende Alkaloide. Von A. Rossi	235
XXXII.	Ueber eine höhere mit der Cuminsäure homologe Säure. Von A. Rossi	238
XXXIII.	Umbildung des Aethylenmonobromürs in Acetylen. Von V. Sawitsch	240
XXXIV.	Umwandlung des Propylenbromürs in einen neuen Kohlenwasserstoff von der Formel C_3H_4. Von V. Sawitsch	243
XXXV.	Polyglycerinalkohole und Polyglycerinanhydride. Von Lourenço	245
XXXVI.	Ueber einige Aethyläther der Polyglycerinalkohole. Von Reboul und Lourenço	250
XXXVII.	Ueber einige Aether des Glycerins. Von Reboul und Lourenço	253
XXXVIII.	Zersetzung der Aether durch wasserfreie Alkalien. Von Berthelot und A. de Fleurieu	255
XXXIX.	Ueber die Aethylverbindungen der Bromüre von Wismuth, Antimon und Arsen. Von J. Nicklès	259
XL.	Vermischte Mittheilungen. Von F. Reich.	
	1) Salpeterprobe	262
	2) Verbindung von Eisenoxyd mit Zinkoxyd	265
	3) Eisenoxyd wird durch Ammoniumsulfhydrat nicht vollständig gefällt	266
XLI.	Notizen.	
	1. Ueber die Eisenoxydnitrate	—
	2. Ueber einige Reactionen der Salze des Eisens, des Uranoxyds und der Thonerde. Trennung des Eisens vom Uran	267
	3. Ueber den Bleigehalt einiger Silbermünzen	268

Seite

4. Verseifung der Fette durch wasserfreie kohlensaure Salze 270

5. Zusammensetzung verschiedener Sorten Weinstein 271

6. Reinigung des Platins 272

Fünftes und sechstes Heft.

XLII. Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Königsberg.

V. Untersuchungen über wolframsaure Salze und einige Wolframoxydverbindungen. Von Dr. C. Scheibler 273

XLIII. Ueber die Zusammensetzung des Stauroliths. Von Rammelsberg 333

XLIV. Nachträgliche Bemerkungen zu der Abhandlung: „der Gasprüfer etc." Von O. L. Erdmann . . . 336

XLV. Ueber ein eigenthümliches Krystallisationsphänomen. Von Carl von Hauer 356

XLVI. Beiträge zur chemischen Technologie der Thonerde. Von Joh. B. Czjžek 363

XLVII. Notizen.

1. Stahlbildung 367

2. Analyse des Anilinroths (Azalein) . . . . . —

3. Ueber den Farbstoff des Wau. Von P. Schützenberger u. A. Paraf 368

4. Ueber eine neue Säure, erhalten durch Oxydation des Nitrobenzins. Von Cloëz u. Gnignet . 370

5. Ueber den Theingehalt des Paraguay-Thees . 372

		Seite
LXI.	Theoretische Erläuterungen zu den homologen Reihen. Von E. Bacaloglo	494
LXII.	Ueber Isopren und Kautschin	500
LXIII.	Notizen.	
	1. Ueber die aus Anilin und seinen Homologen erzeugten Farbstoffe	509
	2. Ueber das magnetische Chromoxyd . . .	512
	3. Analyse des Stilbits	514
	4. Neues Reagens auf schweflige Säure . .	515
	5. Neuer Alkohol aus dem Harz von *Ficus rubiginosa*	—
	Druckfehler	516

I.

Chemische Untersuchung des Torflagers von Awandus im Kirchspiele St. Simonis in Ehstland.

Von

Prof. Dr. **Petzholdt.**

(Im Auszuge aus d. Archiv f. d. Naturkunde Liv-, Ehst- u. Kurlands. 1. Serie. Bd. III, p. 1—28.)

Das Torflager von Awandus liegt von dem Centrum der Gutswirthschaft etwa 2 Werst entfernt und hat eine Ausdehnung von circa 10 Quadrat-Werst; da wo es an seinem Rande für den Abbau in Angriff genommen worden ist, besitzt es eine Mächtigkeit von 9 Fuss, während weiter nach der Mitte zu eine Untersuchung mit dem Erdbohrer eine Mächtigkeit von 22 Fuss ergab.

Da wo dieses Lager in Angriff genommen ist, lassen sich 3 Lagen unterscheiden, deren jede nahezu gleich dick sich darstellt, während die physikalischen Eigenschaften dieser drei Lagen sich verschieden erweisen.

Die *oberste* Lage, unmittelbar unter der etwa einen Fuss dicken Bedeckung von technisch nicht brauchbarem Material, sogenanntem „Abraum", ist hellbraun, ziemlich leicht, enthält viele noch erkennbare Pflanzenreste, lässt sich aber gut in prismatische Stücke zerschneiden, welche nach dem Austrocknen brauchbare, wenn schon leicht an den Kanten abbröckelnde Torfziegel geben.

Die *mittlere* Schicht ist dunkler gefärbt, hat wenige erkennbare Pflanzenreste und giebt sehr brauchbare Torfziegel von ziemlicher Festigkeit; sie ist zugleich diejenige Schicht, welche bei dem jetzigen Abbau dieses Torflagers von der hauptsächlichsten Bedeutung ist und vorzugsweise gewonnen wird, da die unterste Schicht, wegen bisher noch unvollkommener Entwässerung, nur schwierig ausgebeutet werden kann.

Die *unterste* Schicht endlich hat eine dunkel schwarzbraune Farbe, zeigt ebenfalls noch erkennbare Pflanzenreste und trocknet zu einer sehr harten Masse zusammen, welche, wenn man sie mit dem Messer schneidet, auf der Schnittfläche glänzt. Das Material dieser Schicht lässt sich, wegen der schon erwähnten unvollständigen Entwässerung, nur schwierig in Ziegelform stechen; auch trocknet es langsamer aus als der Torf der beiden oberen Schichten.

Die chemische Untersuchung des Materials dieser drei Schichten ergab, nachdem es so weit ausgetrocknet war, als es während des Verweilens von länger als 6 Wochen im Zimmer austrocknen konnte (also im sogenannten „lufttrockenen" Zustande), folgenden Kohlenstoffgehalt.

Es enthielt im Mittel zweier Untersuchungen:

die oberste Schicht 48,276 p.C. Kohlenstoff,
die mittlere Schicht 43,879 „ „
die unterste Schicht 42,900 „ „

Um aber einen Schluss auf den Brennwerth dieser drei verschiedenen Schichten zu machen, war es ausserdem noch nöthig, das specifische Gewicht zu bestimmen, zu welchem Zwecke aus dem „lufttrockenen" Torfe aller drei Schichten möglichst gleichgrosse Prismen geschnitten wurden, um so zu ermitteln, welche Gewichtsdifferenz gleiche Volumina dieser verschiedenen Torfschichten zeigen würden. Es ergab sich, dass

1 Vol. der obersten Schicht = 1,0 Pfd.
1 „ der mittleren „ = 1,7 „
1 „ der untersten „ = 3,1 „ wog.

Auf Grundlage dieser Daten, und vorausgesetzt, dass *man bei der* Vergleichung des Brennwerthes verschiedener

Torfe nicht nach dem Brennwerthe eines gewissen absoluten Gewichts, sondern eines bestimmten Volumens (z. B. eines Cubikfadens) Torf fragt, so stellt sich Folgendes heraus:

Brennwerth der obersten Schicht = 48,276×1,0 = 48,276,
„ „ mittleren „ = 43,879×1,7 = 74,594,
„ „ untersten „ = 42,900×3,1 = 132,990,

was das ungefähre Verhältniss von 4 : 6 : 11 giebt, und zeigt, dass der Brennwerth der mittleren Schicht um die Hälfte, der Brennwerth der untersten Schicht aber fast um das Dreifache höher anzuschlagen ist, als der Brennwerth der obersten Schicht.

I. Der chemische Process der Torfbildung.

Wenn man von der zumal durch Grisebach in seiner vortrefflichen Arbeit („Ueber die Bildung des Torfes in den Emsmooren u. s. w.", Göttingen, 1846) festgestellten Thatsache ausgeht, dass dieselben Pflanzen, welche wir noch jetzt an der Oberfläche eines Hochmoores lebend finden, in ihren abgestorbenen Generationen die Masse des Torfes durch alle Schichten hindurch bildeten; und wenn wir gleichzeitig den chemischen Process der Torfbildung selbst, welcher ein Fäulnissprocess ist, berücksichtigen; so muss das organische Material der tieferen Schichten eines solchen Torflagers reicher an Kohlenstoff sein als das der oberen Schichten, in denen der Zersetzungsprocess noch nicht so weit fortgeschritten ist. Diesen Voraussetzungen scheint aber die vorliegende Untersuchung des Torfmoores von Awandus nicht das Wort zu reden, da hier im Gegentheil der Kohlenstoffgehalt von oben nach unten abnimmt. Um diese scheinbare Anomalie näher zu prüfen, wurde der Aschen- und Wassergehalt der drei Schichten untersucht und Folgendes gefunden:

Die oberste Schicht gab 1,560 p.C. einer sehr leichten hellgelb gefärbten Asche,
die mittere Schicht gab 7,234 p.C. einer schweren braun gefärbten Asche,

die unterste Schicht gab 9,412 p.C. einer ebenfalls schweren und braun gefärbten Asche;

an Wasser aber enthielt:

die oberste Schicht 13,20 p.C.,
die mittlere Schicht 16,07 p.C.,
die unterste Schicht 16,56 p.C.;

und wenn man jetzt, unter Berücksichtigung dieses Aschen- und Wassergehaltes der drei verschiedenen Schichten, nach dem Kohlenstoffgehalt der Torfsubstanz im aschen- und wasserfreien Zustande fragt, so stellt sich in der That eine stete Zunahme des Kohlenstoffs von oben nach unten heraus, wie die nachstehende Tabelle zeigt.

Der Torf von Awandus enthielt in 100 Theilen:

	Wasser.	Asche		Kohlenstoff	
		im lufttrockenen Zustande.	im wasserfr. Zustande.	im lufttrockenen, aschenhalt. Zustande.	im wasser- u. aschenfreien Zustande.
die oberste Schicht	13,20	1,560	1,797	48,276	56,635
die mittlere Schicht	16,07	7,234	8,619	43,879	57,214
die unterste Schicht	16,56	9,412	11,279	42,900	57,951

Eben so ist die aus der Tabelle ersichtliche Zunahme des Aschengehaltes von oben nach unten nichts Auffälliges, da bei der Fäulniss und Verwesung die organische Substanz mehr und mehr zerstört wird, während die Aschenbestandtheile zurückbleiben, sich also in der faulenden Substanz anhäufen.

II. Die Zusammensetzung der Torfasche.

Obgleich ich die Einäscherung nur bei möglichst niederer Temperatur vornahm (in grossen Platinschalen über der einfachen Spirituslampe), so konnte doch, trotz fortgesetzter Erhitzung, niemals eine ganz kohlenfreie Asche erlangt werden. Jede Asche wurde daher (nach der Behandlung *mit* Salzsäure, nach dem darauf folgenden Trock-

nen der Masse im Wasserbade, nach abermaliger Behandlung mit Salzsäure und endlichem Auflösen in Wasser) auf einem gewogenen Filter filtrirt, wodurch es möglich ward, nicht nur die beigemengte Kohle, sondern auch die amorphe Kieselerde (durch Kochen mit kohlensaurem Natron) zu bestimmen und von dem in Salzsäure absolut Unlöslichen zu trennen. Das Filtrat ward in zwei Theile getheilt, deren einer zur Bestimmung der Schwefelsäure und Alkalien, der andere zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile diente, und zwar ward dabei die bekannte bei Moser (vergl. Leitfaden zur qualitativen agrikulturchemischen Analyse, Wien 1855, p. 103) angeführte Methode befolgt. Zur Bestimmung des Chlors und der Kohlensäure (die letztere mittelst des Geissler'schen Kohlensäureapparats für zwei Säuren) wurden besondere Aschenportionen genommen, und, mit Ausnahme der hierzu bestimmten Quantitäten, stets zwischen 4 und 8 Grm. Asche zu jeder Analyse verwendet.

In der nachstehenden Tabelle sind die Resultate der Analysen, wie sie sich im Mittel zweier Untersuchungen ergaben, aufgeführt.

Die Asche des Torfes zu Awandus enthielt (nach Abzug der Kohle und der Kohlensäure) in 100 Th.:

	Unterste Schicht.	Mittlere Schicht.	Oberste Schicht.
Unlösliches	3,91	4,39	7,42
Lösliche Kieselsäure	0,12	0,57	0,70
Chlornatrium	0,23	0,47	0,57
Schwefelsäure	28,14	25,70	38,72
Phosphorsäure	0,69	1,39	2,25
Eisenoxyd	20,68	14,60	4,45
Thonerde	3,85	1,47	7,81
Kalkerde	41,04	49,31	33,10
Magnesia	0,49	0,71	1,64
Kali	0,32	0,47	0,82
Natron	0,53	0,92	2,52
Summa	100,00	100,00	100,00

Bemerkung. 100 Th. der oben genannten Aschen enthielten:

Kohle	0,141	0,221	1,339
Kohlensäure	9,402	12,911	0,705

Auf diese Befunde an Kohlensäure kann desshalb kein grosses Gewicht gelegt werden, weil unbestimmt gelassen worden ist, ein wie grosser Theil des Kalkes als Aetzkalk vorhanden gewesen sein mag.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Asche der drei verschiedenen Torfschichten, so zeigt sich:

1) Dass trotz der Verschiedenheit der Zusammensetzung doch die meisten Körper, welche an der Zusammensetzung dieser Aschen theilnehmen, in einem stetig wachsenden Mengenverhältnisse, wenn man von der unteren Schicht nach der oberen Schicht aufsteigt, betroffen werden. So steigt der Procentgehalt des Unlöslichen, der löslichen Kieselsäure, des Chlornatriums, der Phosphorsäure, der Magnesia, des Kali und des Natron in ununterbrochener Reihenfolge. Das Verhältniss der Schwefelsäure und der Thonerde zeigt zwar auch ein Steigen, allein es ist kein stetes; das Eisenoxyd nimmt in seinem Mengenverhältnisse stetig, die Kalkerde mit Unterbrechung ab.

2) Dass mit Ausnahme des Unlöslichen alle jene Körper, welche mit solcher Regelmässigkeit ansteigen, gerade zu denjenigen gehören, welche bei der Ernährung der Pflanzen von grösstem Einfluss sind.

Da die vorstehende Tabelle nur die relative procentische Zusammensetzung der Asche zeigt, und da die absolute Menge der Asche in den verschiedenen Torfschichten von unten nach oben abnimmt, so ist in der folgenden Tabelle die Zusammensetzung der Asche so dargestellt, wie sie sich zeigen würde, wenn man gleiche Gewichtstheile der lufttrocknen Torfsubstanz zur Untersuchung verwendet hätte.

	1000 Grm. der lufttrocknen Torfsubstanz enthielten mineralische Substanzen (und zwar frei von Kohle u. Kohlensäure berechnet): in d. untersten Schicht (Grm.)	in d. mittleren Schicht (Grm.)	in d. obersten Schicht (Grm.)	1000 Grm. d. lufttrocknen Pflanzendecke enthielten Asche (frei v. Kohle u. Kohlens.)
Unlösliches	3,331	2,756	1,134	5,416
Lösl. Kieselsäure	0,103	0,354	0,106	
Chlornatrium	0,197	0,296	0,087	
Schwefelsäure	23,953	16,153	5,917	
Phosphorsäure	0,585	0,875	0,343	
Eisenoxyd	17,609	9,172	0,680	
Thonerde	3,284	0,925	1,193	
Kalkerde	34,937	30,983	5,057	
Magnesia	0,414	0,448	0,251	
Kali	0,272	0,296	0,124	
Natron	0,451	0,578	0,385	
Summa	85,134	62,836	17,277	17,461

Addirt man den Gehalt an Kohle und an Kohlensäure hinzu, und zwar:

Kohle u. Kohlens.	8,979	9,498	0,318	1,139

so erhält man die direct befundene, weiter oben schon angeführte Menge von Kohle und Kohlensäure haltiger Asche in 1000 Grm. der lufttrocknen Torfsubstanz (so wie der Pflanzendecke), und zwar:

Summa	94,113	72,334	15,595	18,600

III. Die Unterlage und Pflanzendecke des Torflagers.

Die Unterlage des Torflagers von Awandus betreffend, so konnte das Material zu dieser Untersuchung, wegen der schon angeführten unvollständigen Entwässerung, nur schwer erlangt werden. Es stellte sich dieselbe im frischen Zustande als eine breiige, formbare, hellgraue, beinahe weiss gefärbte Masse dar, deren Mächtigkeit unbestimmt blieb, da man den Erdbohrer nicht zur Hand hatte; auch war zu bedauern, dass es wegen des Wassers unmöglich war, ein sicheres Urtheil zu fällen, ob die eigentliche Masse des Torfes von dieser Unterlage sich scharf abgrenzte, oder nur allmählich in dieselbe überging. Jedenfalls wurde das zur Untersuchung mitgenommene Material aus einem Teiche von etwa 1 Fuss, in scheinbar reinem Untergrunde, ausgewählt.

Schon an Ort und Stelle liessen sich zahlreiche Quarzkörnchen, grössere (oft faustgrosse) und kleinere abgerundete Kalksteine und sparsam vertheilte Pflanzenreste in der breiigen Masse erkennen, welche Gemengtheile beim Schlämmen deutlicher hervortraten. Nach dem vollständigen Austrocknen erhielt man eine harte, abfärbende, mit den Händen aber leicht brechbare Masse, welche zerkleinert, nach dem Abtrennen der Steine u. s. w. mittelst eines groben Siebes der chemischen Untersuchung unterworfen ward.

Die Untersuchung der so vorbereiteten Masse, bei 115° C. getrocknet, ergab nachstehendes Resultat.

Die Unterlage des Torfes (bei 115° C. getrocknet) enthielt in 100 Th.:

In verdünnter Salzsäure Unlösliches	66,77
Eisenoxyd und Thonerde	4,14
Kohlensaurer Kalk	26,51
Kohlensaure Magnesia	1,02
Alkalien u. organische Substanzen	1,56
Spuren von Schwefelsäure, kein Chlor u. keine Phosphorsäure	0,00
Summa	100,00

Was aber die Pflanzendecke dieses Torflagers anlangt, so sind es die bekannten, bei uns die Flora des Hochmoores charakterisirenden Pflanzen, namentlich:

Sphagnum acutifolium (Ehrh.),
„ *cymbifolium* (Ehrh.),
Cenomyce rangiferina,
Calluna vulgaris,
Eriophorum vaginatum,
Vaccinium Oxycoccos,
„ *Myrtillus*,
„ *uliginosum*,
Andromeda calyculata,
verschiedene *Carices*;

und zwar, was ihre Häufigkeit anlangt, ungefähr in der eben angeführten Reihenfolge.

Diese Pflanzendecke ward in ihrer Gesammtheit in einer Ausdehnung von einigen Quadratfuss im August-Monat abgehoben, getrocknet und eingeäschert, um die erhaltene Asche zu analysiren. Die gut gepulverte und

sorgfältig gemengte, bei 115° C. getrocknete Pflanzensubstanz ergab 2,051 p.C. einer grauen Asche, deren Zusammensetzung aus der beistehenden Tabelle ersehen werden kann, in welcher gleichzeitig das Resultat der Untersuchung der Asche von reinem *Sphagnum**), wozu mehrfache Motive vorlagen, mit aufgenommen worden ist.

	Die Asche	
	d. gesammten Pflanzendecke	von *Sphagnum* allein
	enthielt (nach Abzug d. Kohle u. d. Kohlensäure) in 100 Th.:	
Unlösliches	31,02	35,80
Lösliche Kieselsäure	7,14	7,00
Chlornatrium	1,91	2,04
Schwefelsäure	3,25	3,59
Phosphorsäure	5,17	5,98
Eisenoxyd	10,52	5,67
Thonerde	2,18	2,47
Kalkerde	9,94	16,86
Magnesia	4,23	6,86
Kali	16,83	12,32
Natron	7,81	1,41
Summa	100,00	100,00

Bemerkung. 100 Th. dieser Asche enthielten:

Kohle	2,780	0,957
Kohlensäure	3,537	0,926

Wirft man einen prüfenden Blick auf das in der vorstehenden Tabelle verzeichnete Ergebniss der Untersuchung der Asche jener Pflanzen, welche die Decke des in Rede stehenden Torflagers von Awandus bilden, und geht man dabei von der Voraussetzung aus, dass alle mineralischen Körper, welche im Leben der Pflanzen die Rolle wesentlicher Bestandtheile derselben spielen, bei der Analyse der aus diesen Pffanzen dargestellten Asche auch wieder gelöst werden können; so ist die im vorigen Falle gefundene, nahezu den dritten Theil der Gesammtmenge betragende Quantität unlöslicher Stoffe etwas sehr Bemerkenswerthes. Diese Masse des „Unlöslichen" ist vollkommen

*) Da das natürlich vorkommende Gemenge so gesellig lebender Pflanzen wie *Sphagnum acutifolium* und *Sph. cymbifolium* nicht wohl getrennt werden konnte, so wurden sie gemeinschaftlich zur Untersuchung verwendet. Bei 115° C. getrocknet zeigte die Substanz 2,343 p.C. einer ebenfalls grauen Asche.

weiss, verhält sich vor dem Löthrohre wie Kieselerde, zeigt unter dem Mikroskop farblose, vollkommen durchsichtige, unregelmässig begrenzte Körper, und kann unmöglich der Pflanze angehört haben, da alle Kieselsäure, welche in den Pflanzen vorkommt, jener Modification zugerechnet werden muss, welche durch anhaltendes Kochen mit kohlensaurem Natron aufgelöst werden kann. Ich bin der Meinung, dass dieser Körper als Staub in der atmosphärischen Luft enthalten war und durch den Regen auf die Pflanzen herabgeführt worden ist. Er muss daher folgerichtig in Abzug gebracht werden, um ein reineres Bild von der eigentlichen Zusammensetzung der Pflanzenasche zu gewinnen. Der Einwand, dass auch ein Theil der übrigen Aschenbestandtheile gleicher Abkunft sein könne, verliert sein Gewicht, wenn man zum Vergleiche das Ergebniss der Aschenuntersuchung von *Sphagnum* betrachtet. Diese Pflanze ist ihrem äusseren Bau nach ganz darnach angethan, grosse Mengen, selbst durch Waschen mit Wasser nicht zu entfernenden Staubes zu beherbergen, wesshalb denn auch in der That ihre Asche eine noch grössere Menge von „Unlöslichem" erkennen lässt, als die Asche der Gesammtdecke unserer Hochmoorpflanzen; allein dann wäre die bedeutend geringere Menge von Alkalien und Eisenoxyd der *Sphagnum*-Asche ganz unerklärlich. Es erscheint daher der eben angedeutete Abzug dieser unlöslöslichen Substanz durchaus gerechtfertigt, und da (aus Gründen, welche noch zur Sprache gebracht werden sollen) auch das „Unlösliche" in der Asche der verschiedenen Torfschichten in dieselbe Kategorie gehört, so muss auch bei diesen Aschenuntersuchungen dieser Körper in Abzug gebracht werden, was in folgender Tabelle geschehen ist.

	Die Asche des Torfes der untersten Schicht	mittleren Schicht	obersten Schicht	Asche d. Pflanzendecke.	Asche v. *Sphagnum.*
	enthielt (nach Abzug der Kohle, der Kohlensäure und des „Unlöslichen") in 100 Theilen:				
Lösl. Kieselsäure	0,12	0,60	0,76	11,80	10,90
Chlornatrium	0,24	0,49	0,62	2,77	3,18
Schwefelsäure	29,29	26,88	41,82	4,71	5,59
Phosphorsäure	0,72	1,45	2,43	7,51	9,31
Eisenoxyd	21,52	15,28	4,81	13,80	8,83
Thonerde	4,01	1,54	8,44	3,16	3,85
Kalkerde	42,71	51,57	35,75	14,41	26,26
Magnesia	0,51	0,74	1,77	6,13	10,69
Kali	0,33	0,49	0,88	24,40	19,19
Natron	0,55	0,96	2,72	11,32	2,20
Summa	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Es sei erlaubt, den Versuch zu machen, aus den vorstehend mitgetheilten analytischen Ergebnissen der Aschenuntersuchungen des Torfes wie der Torfsubstanzen Schlüsse zu ziehen, in Betreff welcher ich jedoch ausdrücklich bemerke, dass sie vorerst nur für das Torflager von Awandus Geltung haben können, und dass man weitere Arbeiten abzuwarten hat, um allgemein gültige Sätze aufzustellen.

IV. Schlussbetrachtungen.

Man liest in dem weiter oben citirten Werke von Grisebach auf p. 39 Folgendes:

„Bis zu den tiefsten Lagen der amorphen Torfmasse ist das *Burtanger* Moor ganz frei von mineralischen Beimengungen. Es besteht ausschliesslich aus Verbindungen der Huminreihe und aus vegetabilischen Einschlüssen. Die Asche des Torfes enthält keine anderen Bestandtheile, als welche in den Pflanzen, welche ihn erzeugten, gleichfalls enthalten waren. Die heutige Pflanzendecke empfängt daher ihre mineralischen Nahrungsmittel entweder aus diesen oder aus den Staubtheilen, welche die Luftströmungen über dem Moore ausstreuen. Nach der vollständigen Humification scheinen die Aschenbestandtheile dem amorphen Torfe ähnlich zu adhäriren, wie früher den Geweben, denn das Mikroskop weisst im reinen Urmoor nirgends ein ausgeschiedenes Sandkorn oder Mineralfragment nach."

Und auf p. 107 desselben Werkes:

„Sind in allen Tiefen des Hochmoores die mineralischen Bestandtheile dieselben, und diess muss der Fall sein, weil in der Hauptmasse die Aschenbestandtheile eines und desselben Gewächses enthalten sind, so kann auch überall der Boden, richtig behandelt, zu derselben Cultur geschickt werden."

Die Behauptung Grisebach's, dass der Torf des von ihm untersuchten Hochmoores zu allen Zeiten nur aus denselben Pflanzen, welche wir heut zu Tage noch lebend als Pflanzendecke antreffen, entstanden sei, ist eine aus rein botanischen Gründen vollkommen erwiesene; und eben so kann seine Behauptung, dass er keine Sandkörner oder Mineralfragmente vorgefunden hat, kein Gegenstand der Kritik sein. Allein wenn Grisebach der Meinung ist, dass die Asche des von ihm untersuchten Torfes nur von den Torfpflanzen herrühre und keine anderen Bestandtheile enthalte, als die Pflanzen, welche ihn erzeugten, so ist diess und Alles, was weiter daraus gefolgert ist, nur Hypothese, da eine Untersuchung der Asche, sowohl des Torfes, sowie der Torfpflanzen nicht angestellt wurde; wie denn auch Grisebach unbestimmt lässt, ob man sich das Wachsthum der Torfpflanzen entweder durch die mineralischen Nahrungsmittel, welche die humose Unterlage darbietet, oder durch von der Luft herbeigewehten Staub bedingt denken soll.

Sehen wir jetzt zu, ob sich die von Grisebach gelassene Unsicherheit rücksichtlich der Art, wie die Torfpflanzen sich ihre mineralischen Nahrungsmittel verschaffen, auf Grundlage der Untersuchung des Hochmoores von Awandus etwa beseitigen lässt.

Es ist klar, dass die Moorpflanzen wie alle anderen Pflanzen, die zu ihrer Ernährung erforderlichen mineralischen Körper in ihrer Umgebung vorfinden müssen; allein ich kann mich nicht damit einverstanden erklären, dass diese Nahrungsmittel wie Grisebach annimmt, entweder von der humosen Unterlage oder von dem herzugewehten Staube abstammen sollen; und zwar bestimmen mich folgende *Gründe* dazu.

Nehmen wir an, die humose Unterlage biete die Nahrungsmittel, so stossen wir sogleich auf eine grosse Schwierigkeit; denn da, nach Grisebach's eigener Angabe, die Aschenbestandtheile den Humingebilden eben so adhäriren wie früher den Geweben, so muss, wenn die humose Unterlage die Nahrungsmittel liefern soll, dieselbe vorher zersetzt und dadurch ihr Gehalt an mineralischen Bestandtheilen frei gemacht worden sein, in welchem Fall die Torfbildung unmöglich war, da ja die Entstehung von Torf gerade auf einer Nichtzersetzung der Humingebilde beruht. Daher sehen wir denn auch als nothwendige Folge der fortschreitenden Humus- (oder Torf-) Bildung die absolute Menge der Aschenbestandtheile von oben nach unten anwachsen, Tabelle p. 7. Zieht man nämlich von der absolut gefundenen Aschenmenge (dieselbe frei von Kohle und Kohlensäure berechnet) das „Unlösliche" ab (was aus weiter oben angeführten Gründen nöthig ist), so zeigen (mit Hinweglassen der Decimalstellen)

1000	Th.	der	untersten	Torfschicht	**82** Th. Asche.
„	„	„	mittleren	„	**60** „ „
„	„	„	obersten	„	**14** „ „
„	„	„	noch lebend.	Pflanzendecke	**12** „ „

Allein auch den herbeigewehten Staub können wir, wenigstens was unseren Fall des Hochmoores von Awandus betrifft, nicht als diejenige Substanz ansprechen, welche den Torfpflanzen ihre mineralischen Nahrungsmittel verabreicht. Denn angenommen, es gäbe eine staubige, in der Atmosphäre verbreitete Substanz, welche, was ihre mineralischen Bestandtheile anlangt, dieselbe chemische Zusammensetzung hätte, wie die Asche der Torfpflanzen; angenommen ferner, dass ein solcher Staub auch in der nöthigen Menge vorhanden wäre (zwei Annahmen, für welche es an aller und jeder festeren Begründung fehlt); so muss diese Substanz in unserem Falle eine gewisse Menge „Unlösliches" enthalten haben, welches bei der Analyse der Asche der Torfpflanzen gefunden worden ist, und zwar, wie die Tabelle p. 11 zeigt, betrug diese Quantität 31 p.C. Geht man nun von der weiter oben begründeten Voraussetzung aus, dass der Torf aus den früher

lebenden Pflanzen gebildet ward, und dass zu allen Zeiten dieselben Pflanzen lebten und in derselben Weise ernährt wurden, wie heut zu Tage, so müsste die procentische Zusammensetzung der Torfasche in den verschiedenen Torfschichten ebenfalls dieselbe sein, und namentlich müssten überall 31 p.C. „Unlösliches" vorgefunden werden. Die Tabelle p. 5 zeigt aber in 100 Th. der Asche:

der obersten Torfschicht 7,42 p.C. Unlösliches,
der mittleren „ 4,39 „ „
der untersten „ 3,91 „ „

also in allen Fällen viel zu wenig.

Ich bestreite nicht, dass die Torfpflanzen sowohl von ihrer humosen Unterlage, wie auch von herzugewehtem Staube ernährt werden können; ich behaupte nur, dass diese Art der Ernährung eine auf keinen Fall ausreichende sei.

Ich denke mir die Entstehung des Torfmoores und damit im Zusammenhange die Ernährung der Torfpflanzen in folgender Weise.

Dem Boden einer zur Moor-, respective Torfbildung geeigneten Localität, also einer Oertlichkeit, wo zudringendes Wasser stagnirt, entsprossen die ersten Moorpflanzen. Sie sterben ab, und es stehen, unter den vorhandenen Bedingungen der Torfbildung, Huminsubstanzen, d. h. Torf, und eine zweite, dritte, vierte, fünfte u. s. w. Pflanzengeneration sprosst hervor, bis sich endlich eine so bedeutende Masse von Huminsubstanzen angehäuft hat, dass die nächstfolgende Generation von Moorpflanzen mit ihren Wurzeln nicht mehr den ursprünglichen Boden erreichen, also auch von dorther keine Nahrung mehr erlangen kann. Sie wurzeln jetzt ganz allein in dem entstehenden Torfe, und erhalten ihre mineralische Nahrung nur aus dem stets neu zudringenden Wasser, da, wie wir gezeigt haben, die Aschenbestandtheile der gestorbenen Pflanzen dem daraus hervorgehenden Humingebilde (Torf) verbleiben.

Die soeben vorgetragene Ansicht über die Ernährung der Moorpflanzen scheint mir so naturgemäss, dass ich *sie nicht blos* auf das Hochmoor von Awandus, sondern

auch auf jedes andere Hochmoor ausgedehnt wissen möchte. Auch enthält sie die Elemente zur einfachen Erklärung eines sonst räthselhaften Verhaltens der Torfasche

Grisebach glaubt, dass in allen Tiefen des Hochmoores die mineralischen Bestandtheile dieselben seien, und erschliesst diess aus dem Umstande, dass in der Hauptmasse des Hochmoores (also des Torfes) die Aschenbestandtheile eines und desselben Gewächses enthalten sind.

Auch mir erschien diese Schlussfolgerung eine so gerechtfertigte, dass ich bei der tabellarischen Zusammenstellung meiner Aschenanalysen nicht wenig überrascht war zu sehen, welch bedeutende Verschiedenheit zwischen der Asche der noch lebenden Pflanzendecke und der Asche des Torfes überhaupt, sowie zwischen der Asche der einzelnen Torfschichten stattfindet (Tabelle p. 11). Die in der Asche des Torfes viel grösseren Quantitäten von Schwefelsäure und Kalk, sowie die so schwankenden Mengen von Eisenoxyd und Thonerde, und endlich die ohne Ausnahme bedeutend grösseren Mengen von löslicher Kieselsäure, Chlornatrium, Phosphorsäure, Magnesia, Kali und Natron in der Asche der noch lebenden Pflanzendecke, sind Thatsachen, welche der Annahme, dass die Aschenbestandtheile des Torfes von den Moorpflanzen herrühren, lebhaft zu widerstreiten scheinen. Allein es scheint nur so, und die vorstehend skizzirte Ansicht über die Ernährung der Torfpflanzen durch zudringendes Wasser enthält, wie ich glaube, die passende Erklärung.

Wie man aus der neueren Zeit angehörigen Analysen von Wasser (Quell-, wie Bach- und Flusswasser) weiss, so kommen in demselben ohne Ausnahme alle mineralischen Körper, welche zur Ernährung der Pflanzen überhaupt, und sonach auch zur Ernährung unserer Torfpflanzen dienen können, vor, obschon in verschiedenen procentischen Verhältnissen. Namentlich sind solche Fälle ausserordentlich zahlreich, wo sich das Wasser verhältnissmässig reich an schwefelsaurem Kalk, doppelt-kohlensaurem Kalk und doppelt-kohlensaurem Eisenoxydul zeigt, reich also an

Körpern, die sich leicht aus der wässrigen Lösung ausscheiden, sei es durch Verdampfung eines Theiles des Wassers, sei es durch Entweichung des zweiten Atomes Kohlensäure. Wenn wir nun annehmen, dass Wasser, vorzugsweise reich an den zuletzt genannten Stoffen, zu allen Zeiten bei der Ernährung der Torfpflanzen concurrirt habe, so kann der grössere Gehalt der Asche des Torfes gerade an diesen Stoffen nicht auffallen. Zwar werden die Pflanzen dem Wasser die mineralischen Nahrungsmittel nur in solchen Mengenverhältnissen entnehmen, als es ihre Natur erheischt; allein das hindert nicht, dass sich nebenbei (z. B. zur trocknen Jahreszeit) Gyps, kohlensaurer Kalk und in Eisenoxyd übergehendes Eisenoxydul ausscheidet, welche Körper dann später zum bald grösseren, bald kleineren Theil (je nachdem sie unvollständiger oder vollständiger zur nassen Jahreszeit wieder gelöst werden) sich dem abgestorbenen vegetabilischen Material (dem zukünftigen Torf) beimengen, und dann bei der Untersuchung der Torfasche mitbetroffen werden, ohne dass sie doch jemals zur Ernährung der Moorpflanzen beitrugen; ja selbst bei der Untersuchung der Asche der noch lebenden Pflanzen unseres Hochmoores muss es dahingestellt bleiben, ob, da dieselben vor ihrer Einäscherung nicht gewaschen worden sind, in der That die gesammte gefundene Menge von Schwefelsäure, Kalk und Eisenoxyd diesen Pflanzen angehörte, oder ob ihnen nicht etwa ein Theil derselben mechanisch anhing.

Wenn wir jetzt auf Grundlage dieser Betrachtungen und Voraussetzungen den Versuch machen, aus der Tab. p. 11 die störende Schwefelsäure, das Eisenoxyd, die Kalkerde und die Thonerde*) auszuscheiden, und zwar nicht blos aus der Asche des Torfes, sondern, des besseren Vergleichs halber, auch aus der Asche der Pflanzen, welche die Decke unseres Hochmoores bilden, so zeigt sich in

*) Ich scheide die Thonerde zunächst desshalb mit aus, weil ich zweifelhaft bin, ob ich sie als einen wesentlichen Bestandtheil der in Rede stehenden Pflanzen ansehen soll oder nicht. Zwar ist die Asche einiger *Lycopodium*-Arten sehr reich an Thonerde; allein diese *Pflanzen kommen* unter den Pflanzen unseres Hochmoores nicht vor.

Betreff der übrigbleibenden Aschenbestandtheile des Torfes und der Pflanzendecke Folgendes:

	Die Asche des Torfes der untersten Schicht	mittleren Schicht	obersten Schicht	Asche d. Pflanzendecke.
	enthielt (nach Abzug der Kohle, der Kohlensäure, des „Unlöslichen", sowie der Schwefelsäure, des Kalkes, des Eisenoxydes und der Thonerde) in 100 Th.:			
Lösliche Kieselsäure	5	13	8	17
Chlornatrium	10	10	7	4
Phosphorsäure	29	31	26	12
Magnesia	21	16	19	19
Kali	13	10	10	39
Natron	22	20	30	18
Summa	100	100	100	100

Offenbar erkennt man aus dieser Tabelle schon weit mehr Uebereinstimmung zwischen der Zusammensetzung der verschiedenen Aschen; wenigstens wird die grosse Verschiedenheit der procentischen Zusammensetzung, wie solche die Tabelle p. 11 bringt, wesentlich gemindert. Allerdings bleibt Vieles zu wünschen übrig; namentlich legt sich der Wunsch nahe, zu wissen, ob zu allen Zeiten das zudringende und die Ernährung besorgende Wasser dieselbe Zusammensetzung gehabt habe, oder ob in dieser Beziehung zu verschiedenen Zeiten Aenderungen stattfanden u. s. w. Ich betrachte meine Arbeit nur als einen Beitrag zur nähern Kenntniss der Natur und Beschaffenheit, sowie der Entstehung der Hochmoore, und wünsche, dass sie die Veranlassung sein möge, dass auch Andere sich der schärferen Untersuchung dieses so wichtigen wie interessanten Gegenstandes von dem bisher so vernachlässigten chemischen Standpunkte aus annehmen möchten.

Als Resultate, welche wenigstens für das von mir untersuchte Torflager von Awandus festzustehen scheinen, stelle ich zum Schluss folgende Sätze auf:

1) Auf dem Hochmoore von Awandus haben zu allen Zeiten dieselben Pflanzen gelebt;

2) diese Pflanzen haben zu allen Zeiten dem zudringenden Wasser die zu ihrer Ernährung dienlichen mineralischen Bestandtheile entzogen;

3) diese Pflanzen unterlagen zu allen Zeiten der Humification, d. h. der Torfbildung;

4) diese Humification ist in den tieferen Lagen des Torfes weiter fortgeschritten als in den höheren, daher der Kohlenstoffgehalt des Torfmaterials in den letzteren (frei von Wasser und Asche gedacht) geringer ist als in den ersteren;

5) der aus den Pflanzen entstandene Torf enthält die mineralischen Bestandtheile dieser Pflanzen, zu denen noch atmosphärischer Staub und Schwefelsäure, Kalk, Eisen (und Thonerde?) des Wassers hinzukommen;

6) der Aschengehalt des Torfes ist in den tieferen Lagen grösser als in den oberen;

7) die procentische Zusammensetzung der Asche der verschiedenen Lagen des Torfes ist verschieden.

Anhang.

Theils das eigene Interesse an der Sache, theils die von mehreren Landwirthen ausgesprochenen Wünsche veranlassten mich, bei Gelegenheit der in Vorstehendem mitgetheilten Untersuchung des Hochmoores von Awandus, das dort wachsende Moos, dessen man sich hier und da zur Vermehrung der Einstreu und also zur Vermehrung des Düngers bediente, auf seinen Aschengehalt besonders zu untersuchen. Wie ich bereits weiter oben (im dritten Abschnitt meiner Abhandlung) anführte, so kommen 2 solcher Moose gemeinschaftlich vor, die nicht wohl getrennt werden konnten, nämlich *Sphagnum acutifolium* und *Sphagnum cymbifolium*. Ebenso habe ich das Resultat meiner Untersuchung bereits in den Tabellen p. 9 u. 11 niedergelegt. Es scheint daher, als habe ich hier weiter nichts über diesen Gegenstand zu bemerken. Indessen ist mir im Verlaufe dieser Arbeit die Abhandlung von Dr. Vohl in Bonn: „Ueber die Aschenbestandtheile eines leichten Moostorfes u. s. w." (mitgetheilt in den Ann. d. Chem. u. Pharm. CIX, 185 ff.) bekannt geworden, worin ich eine *Analyse der Asche* der Torfmoose (wie es heisst: des

Sphagnum commune und *Sphagnum acutifolium*) gefunden habe, welche, da sie mit meiner Untersuchung gar nicht übereinstimmt, mir die Veranlassung ist, nochmals auf diesen Gegenstand zurückzukommen. Ich stelle in der nachfolgenden Tabelle beide Analysen zusammen.

Die Asche von *Sphagnum* enthielt (nach Abzug der Kohlensäure, der Kohle, des „Unlöslichen" und des Verlustes:

	nach meiner Untersuchung.	nach Vohl's Untersuchung.
Lösliche Kieselsäure	10,90	42,90
Chlornatrium	3,18	20,19
Schwefelsäure	5,59	4,46
Phosphorsäure	9,31	1,09
Eisenoxyd	8,83	6,53
Thonerde	3,85	6,06
Kalkerde	26,26	3,26
Magnesia	10,69	5,06
Kali	19,19	8,25
Natron	2,20	1,90
Summa	100,00	100,00

Die von mir in 100 Th. bei 115° C. getrockneter Substanz von *Sphagnum* gefundene Asche betrug 2,343 p.C.; während Vohl von der seinigen anführt, sie habe zwischen 3 und 4 p.C. betragen.

Ich muss es durchaus dahingestellt sein lassen, worin wohl die Ursache einer so wesentlichen Differenz in dem Ergebnisse der Untersuchung einer und derselben Pflanze zu suchen sei. Denn auch bei der Annahme, wir hätten zu dieser Untersuchung nicht genau dieselben Species von *Sphagnum* verwendet (bei Vohl war neben *Sphagnum acutifolium* noch *Sphagnum commune**) vorhanden); angenommen ferner, dass die verschiedenen Standorte der untersuchten Pflanzen (bei den meinigen ein ehstländisches, bei Vohl's Pflanzen ein schweizer Torfmoor) von Einfluss auf den Aschengehalt gewesen sei; angenommen endlich, das untersuchte Material sei in verschiedener Weise mit nicht zu entfernendem Staub imprägnirt gewesen; so bleiben

*) Es giebt aber gar kein *Sphagnum commune*. Es ist wahrscheinlich, wie bei mir, *Sphagnum cymbifolium*, Ehrh., (das *Sphagnum palustre* anderer Autoren) gewesen.

doch solche Differenzen, wie die beiden Untersuchungen zeigen, völlig unerklärt, und es bietet sich, wie bei so vielen anderen Dingen, so auch hier, ein offenes Feld für weitere Untersuchungen dar.

II.

Die Theorie des Bleichens mittelst schwefliger Säure.

Von

W. Heldt.

Die nachfolgenden Blätter enthalten einen gedrängten Auszug aus einer in den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, 1860, 3—5. Lief., ausführlich mitgetheilten umfangreichen Untersuchung.

I. Ueber das Bleichen der Pflanzenfarben und die Verwandlungen der gebleichten Verbindungen.

Meine Versuche beweisen, dass die gewöhnliche Annahme, wonach eine farblose schwefligsaure Verbindung eines Pigments nur in Folge des Zusatzes einer *stärkeren* Säure zersetzt werden könne, irrthümlich ist, und dass selbst bei Gegenwart einer stärkeren Mineralsäure die schweflige Säure bleichend wirken kann, sowie dass ganz schwache Säuren, wie Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure etc., die farblose schwefligsaure Verbindung eines Pflanzenfarbstoffs zersetzen.

Legt man die Blüthe einer Fuchsie (*Fuchsia coccinea*) eine Viertelstunde lang in concentrirte Salzsäure, lässt die Säure abtropfen und übergiesst die mit Salzsäure durchzogene Blüthe mit schwefliger Säure, so wird die Fuchsienblüthe nach einiger Zeit, trotz der Gegenwart der *Salzsäure, gebleicht.* — Nimmt man eine Oleanderblüthe

oder eine Federnelke durch verdünnte Schwefelsäure, bis dieselben mit Säure durchzogen sind, und wiederholt den obigen Versuch, so werden die Blüthen ebenfalls gebleicht. Denselben Versuch kann man auch nach vorheriger Behandlung mittelst verdünnter Salpetersäure anstellen.

Da ferner ganz schwache Säuren, wie *Milchsäure*, *Essigsäure*, die Farben aus den gebleichten Verbindungen wieder herstellen, und selbst ganz indifferente Flüssigkeiten, wie die *ätherischen* Oele, *Benzol* (ger. Steinkohlennaphta), *Karbolsäure*, *Aether* u. a. die farblose Verbindung zersetzen, so muss die Ursache der Sicherstellung der Farbe eine andere sein als die bisher angenommene.

1. Die *erste* Bedingung, welche beim Bleichen mittelst der gasförmigen Säure erfüllt werden muss, ist die, dass eine bestimmte Quantität *Wasser* vorhanden sei, da ohne das Vorhandensein von Wasser kein organischer Farbstoff gebleicht wird.

Um diess zu zeigen, wurden die Blumenkronen verschiedener Pflanzen ¼—½ Stunde im Wasserbade bis höchstens 60—70° C. erhitzt. Höhere Temperatur und längeres Verweilen im Wasserbade dürfen, um Entmischungen der Farben zu vermeiden, nicht angewendet werden. Als die so getrockneten Blüthen mit trocknem, schwefligsauren Gas, welches man dadurch herstellt, dass man unter einer ausgetrockneten Glasglocke eine Hand voll trocknes, schwefligsaures Kali in concentrirte Schwefelsäure schüttet, 48 Stunden behandelt wurden, waren dieselben nicht im Mindesten verändert worden. So verhielten sich: die rosa und violetten Balsaminen, rosa und blaue Astern, Rosen, Distel- und Oleanderblüthen, Phlox, Georginen in allen Farben, Rothkohl, Granatblüthen, blaue und rothe Verbenen, Rittersporn, *Echium vulgare*, *Erythrina*, feuerrothe Lobelien u. a.

Als darauf die getrockneten Blüthen mit Wasser befeuchtet und so lange damit in Berührung gelassen wurden, bis dasselbe wieder in das Zellgewebe eingezogen war, gelang es leicht, die Pigmente, mit Ausnahme der *gelben* (und *grünen*), in dem trocknen Dampf der Säure zu bleichen.

So wie nun die Pflanzenfarben nicht gebleicht werden können, wenn sie sich nicht in ihrem natürlichen Feuchtigkeitszustande befinden, so wird auch umgekehrt die gebleichte Verbindung zersetzt, wenn man derselben das Wasser entzieht. Das Letztere kann auf sehr verschiedene Weise geschehen, wie weiter unten gezeigt werden soll.

2. Zunächst muss hier noch bemerkt werden, dass die Farben verschiedener Pflanzen, namentlich *rothe*, *braunrothe* und *purpurfarbene*, von schwefliger Säure nicht angegriffen werden. Die Farbe der Blüthe erscheint zwar in einigen Fällen heller, doch rührt diess daher, dass ein Theil des Farbstoffes unverändert von der schwefligen Säure aufgelöst worden ist und dieselbe färbt, wie z. B. der Farbstoff der Granatblüthe.

Nicht verändert wurden von der grossen Zahl untersuchter Pflanzenblüthen die Farben von:

Scabiosa atropurpurea major, Pfefferschoten (Früchte von *Capsicum annuum*), von rosa *Anthemis Chrysanthemum*, *Ribes sanguineum*, *Tritonia aurea*, Hagebutten, Mohrrüben und Cochenille.

Die in schwefliger Säure mit unveränderter Farbe sich lösenden Farbstoffe, wie z. B. der tiefpurpurne der *Scabiosa atropurpurea*, werden farblos, wenn man gepulvertes Eisen und einige Tropfen Schwefelsäure zu der Flüssigkeit hinzufügt, oxydiren sich aber an der Luft und erhalten ihre ursprüngliche Farbe wieder.

3. Eine andere Reihe von Farben, Roth und Carmin, werden von schwefliger Säure *zerstört*. Dazu gehören die Pigmente von:

Beta vulgaris (der rothen Rübe) — der Winterblume (*Gomphrena globosa*), des rothen Sauerampfers (*Rumex obtusifol. purp.*) — vom Garten-Fuchsschwanz (*Amarantus caudatus*) — vom Hahnenkamm (*Celosia cristata*) und *Cactus Altensteinii*.

Am schnellsten wird der Farbstoff der rothen Rübe (in 3 Stunden) zerstört.

4. *Gelbe* Farben werden von der schwefligen Säure *nicht verändert*. Hiervon bildet nur die Farbe von *Oenothera*

biennis eine Ausnahme, welche zerstört und in ein schmutziges Braun verwandelt wird. — Ebensowenig wird *Grün* (Chlorophyll) *verändert*.

Einzelne carminrothe Blüthen, z. B. Georginen, werden durch schweflige Säure *hellfleischfarben* gebleicht. Auch diese Farbe wird dann nicht weiter von schwefliger Säure angegriffen.

Da nun *Gelb*, *Grün* und *Hellfleischfarben* nicht von der Säure angegriffen werden, so findet man verschiedene Blüthen nach dem Behandeln mit schwefliger Säure nicht *weiss* gebleicht, sondern *gelb*, *grün* oder *hellfleischfarben*, wenn die Blüthe zwei auf einander liegende Farben besitzt. In diesem Fall wird die *Deckfarbe* hinweggenommen durch die bleichende Eigenschaft der Säure, und es kommt die *gelbe*, *grüne* oder *fleischfarbene Grundfarbe* zum Vorschein. In der Regel kann man schon von vorn herein erkennen, ob eine von den obigen Grundfarben vorhanden ist, da die Ränder oder die Spitzen und die Basis der Blumenkronenblätter die eine oder die andere verrathen. So wird z. B. die gelb und roth gefärbte Tulpe *gelb*, die grün und roth gefärbte *Clivia nobilis grün*, die carminrothe Nelke mit fleischfarbener Basis *fleischfarben*.

Ist die Farbe eine gemischte, wie z. B. Orange, aus Gelb und Roth zusammengesetzt, so wird das *Roth* durch die Säure hinweggenommen und das *Gelb* kommt zum Vorschein. — Alle *orangefarbenen* Blüthen werden *gelb* durch schweflige Säure. So z. B. *Canna indica*, orangefarbene Georginen, Apfelsinenschalen, Pomeranzenschalen.

5) So wie nun die schweflige Säure Körper von mächtig färbender Kraft, wie Brom, Jod, zu farblosen Verbindungen auflöst, bildet dieselbe mit den Pflanzenfarbstoffen Verbindungen, die aber viel leichter zersetzbar sind, als die Verbindungen mit Jod und Brom, wenn sie in Holzgeist gelöst sind, und können auf mannigfache Weise zerlegt werden.

Die Flüssigkeiten, welche die Farbe aus den gebleichten Verbindungen wieder herstellen, sind theils

1) *mischbar* mit Wasser, wie z. B. die Säuren,

2) *nicht* mischbar mit Wasser, wie z. B. Aether, die ätherischen Oele, Karbolsäure, Buttersäure, Benzol etc.

Die ersteren, die verdünnten Mineral- und Pflanzensäuren, stellen die Farben wieder her, gleichgültig, ob die Säure eine *stärkere* oder eine *schwächere* ist, wie die schweflige Säure, und ist das Abscheiden des Farbstoffes aus der farblosen Verbindung nicht eine Folge der *Stärke* der Säure, sondern der Wirkung der *chemischen Masse* der zugefügten Säure. Die Säure wirkt allerdings um so schneller, je stärker dieselbe ist.

Durch die Wirkung der chemischen Masse wird es möglich, dass eine ziemlich lose Verbindung, wie die der Pigmente mit schwefliger Säure, von Säuren zerstört wird, die man als relativ schwächere anzusehen Gründe hat, wie z. B. von *Essigsäure*, *Milchsäure*, *Ameisensäure* u. a., welche, wie ich durch vielfache Versuche gezeigt habe, die gebleichte Verbindung wieder zerlegen, indem sie, wenn auch nur tropfenweise zugesetzt, im Verhältniss zu der geringen Menge schwefliger Säure, die die gebleichte Verbindung enthält, ein verhältnissmässig grosses Gewicht repräsentiren.

Findet nun der umgekehrte Fall statt, d. h. ist das Gewicht der schwefligen Säure sehr gross im Verhältniss zu der absorbirten Mineralsäure, so wirkt die schweflige Säure bleichend ebenfalls in Folge ihrer *chemischen Masse*, trotzdem dass sie eine stärkere Säure zu bekämpfen hat. Sehr beweisend in dieser Beziehung ist der folgende Versuch:

Man nehme eine grössere Quantität einer leicht bleichbaren Blüthe, z. B. einer cochenillefarbenen Fuchsie, lege dieselbe in concentrirte Salzsäure etwa eine Viertelstunde lang, bis die Blüthen von der Säure gehörig durchzogen sind, und lasse alsdann die Pflanzentheile von der anhängenden Säure durch Abtropfen oberflächlich befreien, vertheile die einzelnen Blumenkronenblätter in einzelne Reagensgläser und übergiesse sie der Reihe nach mit verschiedenen Quantitäten schwefliger Säure: das erste mit *einem Tropfen* derselben, das zweite mit zwei Tropfen u. s. w.

Man wird alsdann nach einer Stunde oder noch früher beobachten, dass die Blätter, welche mit relativ wenig schwefliger Säure im Verhältniss zur absorbirten Salzsäure übergossen waren, unverändert roth bleiben, während *gradatim* die bleichende Kraft der schwefligen Säure immer mehr sich bemerkbar macht in den Gläsern, die grössere Quantitäten derselben enthielten. Man kann in einzelnen Gläsern die beiden Säuren förmlich mit einander kämpfen sehen, denn die Blätter werden abwechselnd weiss, dann wieder roth, wiederum weiss u. s. w., bis bei einer genügenden Quantität schwefliger Säure die Herrschaft der stärkeren Mineralsäure gänzlich vernichtet wird. Die letztere wird übrigens auch immer verdünnter, je mehr schweflige Säure hinzugegossen wird.

6. Wenn nun bei den mit Wasser mischbaren Mineralsäuren nur die Massenwirkung, nicht die Stärke der Säure den Ausschlag bei den besprochenen Verwandlungen giebt, so zeigen die mit Wasser *nicht mischbaren* Substanzen: die *ätherischen Oele*, *Aether*, *Kreosot*, *Buttersäure*, *Benzol* (ger. *Steinkohlennaphta*), *Karbolsäure* u. s. w. eine ganz andere Wirkung. Diese Substanzen, wenn sie auf die gebleichten Blüthen gebracht werden, dringen nämlich (in Zeit von einer halben Stunde bis zu einigen Stunden) in das Zellgewebe ein, erfüllen dasselbe vollständig und *verdrängen* das Wasser, ohne welches die farblose Verbindung nicht bestehen kann. In Folge dieser Wasserausdrängung zerfällt die gebleichte Verbindung und die Farbe derselben kommt wieder zum Vorschein.

Das verdrängte Wasser kann man unter allen Umständen wahrnehmen, indem es sich unter dem angewendeten Verdrängungsmittel als eine besondere Schicht, oft etwas gefärbt, oft farblos und mehr oder weniger von der absorbirten Säure sauerreagirend, absetzt.

Die Wasser verdrängende Flüssigkeit bleibt häufig ganz farblos und ist nur dann gefärbt, wenn das behandelte Pigment darin etwas löslich ist.

Karbolsäure und *Buttersäure* zeigen die Eigenthümlichkeit, dass sie die abgeschiedenen Farbstoffe in sich aufnehmen und *sich färben*, oft in so hohem Grade, dass sie

manchmal die ganze Quantität des Pigments absorbiren, wodurch sie also selbst wieder bleichend wirken. Setzt man zu der farbstoffhaltigen Karbolsäure und Buttersäure schweflige Säure im Ueberschuss und schüttelt die Flüssigkeiten gut durcheinander, so entreisst die letztere den ersteren den Farbstoff wieder und entfärbt dieselben in Folge dessen.

7. Die Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten stellen ebenfalls in gewissen Fällen die Farben aus den gebleichten Verbindungen her. So wirkt bei gewöhnlicher Temperatur der Dampf der *Salzsäure*, *Salpetersäure*, *Chlor*, *Jod*, *Brom*.

Ebenso ruft der Dampf des *absoluten* Aethers, des *Pfeffermünzöls*, *Kümmelöls*, *Benzols*, des *Kreosots* bei gewöhnlicher Temperatur die Pigmente nur viel langsamer hervor, indem derselbe langsam das Wasser aus den Zellen verdrängt. — Giesst man in ein enges Reagensglas eine dünne Schicht Aether, und steckt in den oberen Theil desselben eine gebleichte Blüthe so hinein, dass dieselbe die Wände dicht berührt, so sieht man, nachdem das Gefäss verschlossen worden, allmählich das Wasser aus der Blüthe an den Wänden herunterlaufen, und findet dasselbe nachher unter der Aetherschicht.

Der Dampf der *Ameisensäure* und der *Essigsäure* dagegen können bei gewöhnlicher Temperatur die Farben *nicht* wieder herstellen. Diese Erscheinung giebt den schlagendsten Beweis ab für die Theorie der Massenwirkung bei der Zersetzung der schwefligsauren Verbindungen. Die Ameisensäure und Essigsäure als Flüssigkeiten vermögen sehr wohl die schwefligsauren Verbindungen zu zerlegen. In Dampfform bei gewöhnlicher Temperatur ist indessen die Masse derselben zu gering um, selbst nach 48 Stunden, eine Zersetzung hervorzurufen. Man darf zu solchen Versuchen keine Verbindungen von Pigmenten wählen, die sich leicht an der Luft, durch Oxydation der schwefligen Säure, wieder färben, und thut in allen Fällen wohl daran, durch einen Gegenversuch an der Luft sich zu überzeugen, ob die Verbindung, mit der man experimentirt, *obige Eigenschaft* hat oder nicht.

Der Dampf des *Aethers*, *Pfeffermünzöls* stellt, wie oben angegeben, die Farben auch in viel längerer Zeit erst her, weil eben die *Masse*, die in einem bestimmten Zeitraum wirken kann, verhältnissmässig sehr klein ist.

8. Die Wärme zerstört die gebleichten schwefligsauren Verbindungen fast augenblicklich. Legt man eine gebleichte Blüthe auf eine durch Wasserdämpfe erhitzte Porcellanplatte, so erscheint die Farbe sogleich, und zwar aus 3 Gründen: 1) wird Wasser ausgetrieben, 2) auch schweflige Säure und 3) können die schwefligsauren Verbindungen, auch wenn Wasser und schweflige Säure genugsam vorhanden sind, nur bei einer bestimmten mittleren Temperatur überhaupt existiren.

Diess lässt sich durch folgenden von Schönbein zuerst angestellten Versuch, den ich wiederholt habe, beweisen. — Setzt man nämlich eine gebleichte Rose der Einwirkung von siedenden Wasserdämpfen aus, so röthet sie sich sogleich, wird aber beim Erkalten wieder farblos, im heissem Wasserdampf wieder *roth* u. s. w. Hier ist nun kein Mangel an Wasser und ebensowenig an schwefliger Säure, denn im letzteren Fall würde beim Erkalten kein Bleichen stattfinden können.

Kältemischungen zerstören ebenfalls die schwefligsauren Verbindungen, weil das *Wasser ausfriert*, und weil, wie eben gezeigt, eine bestimmte mittlere Temperatur zur Existenz der Verbindungen erforderlich ist.

9. Den schlagendsten Beweis dafür, dass die Existenz der farblosen Verbindungen an das Vorhandensein einer bestimmten Wassermenge gebunden ist, liefert das Verhalten der gebleichten Blüthen zu *trocknem*, *völlig neutralen* Chlorcalcium. Wenn man ein Blatt ausgebreitet auf trocknes Chlorcalcium legt, so erscheint in kurzer Zeit die Farbe wieder und das Chlorcalcium ist mit mehr oder weniger gefärbtem Wasser ganz durchzogen.

10. Setzt man zu den farblosen Verbindungen *Gallussäure* und *Pyrogallussäure* etc., so tritt keine Zersetzung ein.

11. *Schwefelkohlenstoff* verhält sich eigenthümlich. Nachdem derselbe durch Wasserverdrängung die Farbe der Blüthe wieder *hergestellt*, löst derselbe, vermöge seines

grossen Auflösungsvermögens gegen Farbstoffe, in demselben Augenblicke auch das Pigment auf, so dass der Pflanzentheil nach wie vor gebleicht erscheint. Diess kann man leicht an Blüthen von rothen Georginen, *Erythrina crista galli* und am Rothkohl zeigen.

12. Absoluter *Alkohol*, *Weingeist*, *Holzgeist* üben keine zersetzende Wirkung gegen die farblosen schwefligsauren Verbindungen aus. Denn 1) sind die Flüssigkeiten leicht und in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar, und 2) absorbiren dieselben reichlich schwefligsaures Gas und die Auflösung des schwefligsauren Gases in Weingeist und Holzgeist wirkt selbst ebenso bleichend gegen Blüthenfarbstoffe, wenn dieselben in ihrem natürlichen Feuchtigkeitszustand sich befinden, wie die Auflösung des Gases in Wasser.

13. Salzlösungen, wie z. B. von Chlorkalium, Chlornatrium, essigsaures Natron, verändern die gebleichten Verbindungen nicht.

14. Der Dampf des Jods, Broms und Chlors wirken zersetzend, indem dadurch Jod-, Brom- und Chlorschwefelsäure erzeugt wird.

15. Einige gebleichte Blumenkronen, z. B. rothe Mohnblüthen, Balsaminen, rothe Camellien, werden schon durch mechanischen Druck zwischen den Fingern wieder gefärbt, indem das Wasser ausgepresst wird. Bei den genannten Blüthen scheinen die Zellgefässe eine eigenthümliche Construction zu besitzen.

16. *Kohlenstickstoffsäure* verhält sich eigenthümlich. Nachdem sie aus der gebleichten Verbindung den Farbstoff wieder abgeschieden, wird die Farbe dann in ein eigenthümliches Feuerroth verwandelt. Die Säure färbt nämlich nun selbst die rothen und blauen Pigmente. So werden gebleichte Fuchsien, rothe und blaue Astern, carminrothe Georginen, Rothkohl, *Polygonum Sieboldii*, *Erythrina* etc., d. h. also die verschiedensten Nüancen in Dunkelrosa, Roth und Carmin in das eigenthümliche grelle Feuerroth zuletzt verwandelt, ebenso von blauen Farben: *Echium vulgare*, *während Phlox*blüthe rothbraun gefärbt wird.

Weisse Farben, z. B. weisse Astern und Camellien, werden von der Kohlenstickstoffsäure durchaus nicht weiter verändert.

17. Seifenwasser stellt die Farbe der gebleichten Verbindung *nicht* wieder her. Reibt man eine dunkelblaue Aster nach dem Bleichen mit Seifenschaum ein, so erhält sich die weisse Farbe nach 24 Stunden noch unverändert. Der Grund ist, dass die neutralen schwefligsauren Alkalien ebenfalls bleichende Eigenschaften besitzen. Die schweflige Säure findet in der Seife nur so viel Alkali vor, dass sich saures oder höchstens neutrales schwefligsaures Alkali bildet. Nur darf man begreiflicher Weise zu diesem Versuch nicht solche schwefligsaure Pigmentverbindungen wählen, die sich an der Luft durch Sauerstoffanziehung schnell oxydiren.

18. Welchen Einfluss vergrösserter oder verminderter Luftdruck, womit also im ersten Fall ein relativ grösseres Quantum Sauerstoff bei gleichem Volumen Luft der Pflanze zugeführt wird, auf die Farbe und Form der Blüthen und Blätter ausübt, zeigt deutlich die Alpenprimel (*Primula minima*). — Auf grossen Höhen bilden die Blätter derselben höchst unscheinbare Formen und verwachsen, so dass man grössere Quantitäten, wie bei uns den Rasen, ausstechen kann. Die Blüthe dagegen ist gross und besitzt eine schöne, satte Farbe. Sticht man die Pflanze mit Wurzeln und dem nöthigen Erdreich aus und bringt denselben in die Ebene, so entwickeln sich die Blätter viel stärker, und in Folge der starken Blattentwickelung verkümmert die Blüthe und kommt ungefärbt und ganz klein zum Vorschein. — Bringt man andere Alpenpflanzen aus den höheren Regionen völlig entwickelt in die Ebene, so sterben dieselben bei der sorgfältigsten Pflege ab und vertrocknen, schlagen aber hernach aus der Wurzel wieder von Neuem aus.

19. Der Aether *reducirt* viele Farbstoffe, wie im Original ausgeführt ist. Hier soll nur ein Versuch von Vohl in Bonn erwähnt werden. Wenn nämlich Rosskastanienblätter, die Jahre lang im Herbarium gelegen haben und in eine tiefbraune *humusartige* Substanz verwandelt sind,

mit Aether übergossen werden, so wird die braune Substanz wieder in Grün zurückgeführt. — Auch noch andere Beispiele von Farben, die nach der Hinwegnahme durch den Aether an der Luft wieder zum Vorschein kommen, habe ich in der Originalabhandlung angeführt.

II. Von den mechanischen Wirkungen der schwefligen Säure und anderer Flüssigkeiten.

(Verwandlungen der Thier- und Pflanzenfaser.)

So wie die gelben Pflanzenfarben werden auch die rein gelben Farben thierischer Stoffe, z. B. Federn (Stieglitz- oder Canarienvogelfedern), von der schwefligen Säure nicht gebleicht. Die schweflige Säure besitzt dagegen das Vermögen, die *schwachgelbliche* oder *unreinweisse* Pflanzen- und Thierfaser auf eine andere Weise zu verwandeln, und theilt diese Eigenschaft mit noch anderen Mineralsäuren. Allein hier ist die Wirkung eine Folge mechanischer Effecte der angeführten Flüssigkeiten.

Bei den gewöhnlichen Schwellungs- und Contractionserscheinungen, wie diejenigen sind, welche durch den grösseren oder geringeren Wassergehalt der Luft bedingt werden, erleidet die körperliche Substanz keine Veränderung. Das Haar des Hygrometers und die Darmsaite des Wettermännchens verlängert und verkürzt sich, und die Volumen-Vergrösserung oder -Verminderung bildet die einzige Folge des Schwellens oder des Zusammenziehens.

Die Erscheinungen aber, welche durch schweflige Säure, sei es in Gasform (aber feucht) oder im tropfbar flüssigen Zustande, ebenso wie durch andere Mineralsäuren in der Pflanzen- und Thierfaser hervorgerufen werden, sind anderer Art und haben mit den obigen nur die Vergrösserung oder Verminderung des Volumens gemein. Mit der Volumveränderung geht aber eine vollkommene molekulare Verwandlung der Substanz selbst vor sich, die sich dauernd erhält, auch nachdem die Ursache der Verwandlung, die Säure, entfernt worden. Man hat demnach *2 Arten von* Veränderungen zu unterscheiden:

1) *Schwellungs-* und *Contractionserscheinungen ohne* molekulare Veränderung der Materie, und
2) Schwellungs- und Contractionserscheinungen *mit* molekularer Veränderung der Substanz.

Die Veränderungen der letzten Art gehen von Kräften aus, welche nach allen 3 Dimensionen gleichmässig und gleich intensiv wirken. Die Wirkung der Kräfte erscheint aber für das Auge nicht immer gleichmässig, weil es keinen festen Körper giebt, der nach allen Richtungen hin ganz gleichartig ausdehnbar und zusammenziehbar ist, und die hier zu besprechenden, in Gestalt von Fasern und Fäden auftretenden Körper namentlich in der Richtung der Längenaxe einen viel grösseren Widerstand gegen von aussen wirkende Kräfte entgegensetzen, als in den anderen Dimensionen, d. h. in den Ebenen, senkrecht auf die Längenaxe.

Man kann also, ohne einen Fehler zu begehen, sagen: *„die durch Säuren hervorgerufenen Schwellungserscheinungen rühren von Kräften her, die in Ebenen, senkrecht von der Längenaxe gleichförmig abziehend wirken,* (denn diese senkrechten Ebenen repräsentiren die Lage der Mittelkräfte aller nur denkbaren von der Längenaxe abziehenden Kräfte)".

Diese Kräfte wirken, da sie keine grosse Intensität besitzen, nicht *momentan*, aber da sie continuirlich thätig sind, so würden nur wenige Substanzen sich ihrem Einfluss mit der Länge der Zeit ganz entziehen können. Bei dem Aufschwellen geht nun allmählich eine völlige Verwandlung in der Molekularconstruction der Thier- und Pflanzenfaser vor sich, und wird die Farbe in allen Fällen verändert, und die *geschwollene*, *aufgequollene Thier-* und *Pflanzenfaser* ist *weiss*. — Durch das gleichförmige Schwellen wird nämlich die Oberfläche ausserordentlich regelmässig ausgedehnt, sie wird homogener und glatter gemacht und erhält in allen Fällen die gleiche Eigenschaft, nämlich: alle Lichtstrahlen gleich gut zu diffundiren, d. h. *weiss* zu erscheinen. — Ist der Widerstand der Faser im Verhältniss zu den ziehenden Kräften gross, so zeigt sich nur eine Herabstimmung des Farbentons. In diesem Fall wird nur die *äusserste* Oberfläche, d. h. die zartesten Fi-

bern geschwellt und dadurch *weiss*, und dieses *Weiss*, vermischt mit der übrigen Farbe giebt den *helleren* Farbenton.

1. Das auffallendste Beispiel einer solchen molekularen Umwandlung durch Säuren zeigt die Papierfaser, welche durch Schwefelsäure von bestimmter Verdünnung in das *englische Pergamentpapier*, d. h. in eine so cohärente Substanz verwandelt wird, dass man den Ursprung derselben kaum errathen würde.

2. *Rohr, Schilf, Stroh* werden nun durch *schweflige* Säure gebleicht. Hierbei wird weder eine farblose Doppelverbindung mit der gelblichen Farbe erzeugt, denn dieselbe müsste durch Wärme zerstört werden, noch wird eine Substanz ausgezogen oder reducirt und dabei etwas Schwefelsäure erzeugt.

Das gebleichte italienische Stroh wird durch Ammoniak wieder tiefgelb, durch schweflige Säure wieder weiss. — Man kann aber das durch Ammoniak gelb gemachte Stroh auch durch sehr verdünnte Salzsäure wieder weiss (oder besser gesagt: hell) machen. Nimmt man dagegen concentrirtere Säure, so wird das Stroh wieder gelb. Ebenso wirken ausserordentlich verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure und Phosphorsäure entgegengesetzt wie dieselben im concentrirteren Zustande.

Wird das durch concentrirtere Salzsäure gelb gewordene Stroh mit Kali behandelt, so wird es noch tiefer gelb. Wird dagegen ausserordentlich verdünntes Kali angewendet (in Form von Seife), so wird es hell gemacht. So wirkt also auch concentrirteres Alkali entgegengesetzt wie das ausserordentlich verdünnte.

So verhält sich nun das gelbliche *Schilfrohr* und alle gelblichen Grasstengel u. s. w. — Bei der mikroskopischen Untersuchung dieser Veränderungen bemerkt man, dass die Oberfläche des gelben Strohes aus *hellen breiten* und *dunkleren schmalen* Streifen besteht. Nach dem Bleichen dagegen sind die hellen Streifen *schmäler*, die *dunkleren* dagegen in Folge des Schwellens *breiter* geworden, und wenn das gebleichte Stroh wieder durch Salpetersäure gelb gemacht wird, so ist die Zeichnung ähnlich wie im *ersten Fall, d. h.* die *breiten* Streifen hell und die schmalen

dunkel. — Mais- und Zuckerrohrhalme verhielten sich ähnlich.

3. *Holz-* und *Spahngeflechte* werden im Dampf und in der flüssigen Säure weiss. Behandelt man die weissgemachten Theile mit verdünntem Kali, so wird die Farbe tiefer gelb als vorher, in schwefliger Säure wieder weiss. Sehr verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure macht das Geflecht ebenfalls weiss und wird die weisse oder helle Farbe durch Erhitzen nicht alterirt. — Doch können nicht alle Holzarten, selbst nicht verschiedene Arten desselben Holzes gebleicht werden, sondern verhalten sich dieselben verschieden.

Die harte Hornsch[illegible] frischer Wallnüsse, sorgfältig gereinigt, wird in schwefliger Säure auffallend hell, ebenso die Pfirsich- und Pflaumenkerne, Kastanien etc.

Ein zarter Hobelspahn von rosagelblichem Tannenholz, vollkommen *eben*, behielt seine Ebene in der schwefligen Säure bei und veränderte die Farbe der Oberfläche nicht, dagegen zerreisst der Spahn allmählich und die gequollene *Bruchfläche* war *schneeweiss* und zeigte sich unter dem Mikroskop trotz starker Vergrösserung als eine auffallend gerade Linie. Die Zahl der Risse vermehrte sich immer mehr, zuletzt zerfiel derselbe in kleine Stücke.

Wie oben gesagt, wurde ein Spahngeflecht weiss, der rosagelbliche Hobelspahn dagegen an der Oberfläche nicht verändert. Es kann nämlich nur dasjenige Holz gebleicht werden, dessen Oberfläche in einen gequollenen Zustand versetzt werden kann. — Ist der Widerstand der Faser grösser als die ziehenden Kräfte, so ist der Effect gleich Null und erleidet die Oberfläche keine Veränderung.

Ist der Hobelspahn in Form einer hängenden Locke zusammengedreht, so dreht sich derselbe schnell in der Säure auf, indem die von der Längenaxe abziehenden Kräfte so lange wirken, bis die gegen einander geneigten Ebenen desselben in *eine* Ebene zusammengefallen sind, denn alsdann ist vorläufig Gleichgewicht hergestellt. Indem die Kräfte aber nur continuirlich auf die Oberflächen wirken, überwinden sie zuletzt den Widerstand der Faser und letztere *zerreisst*. — Legt man einen Wollenfaden zu

lange Zeit in verdünnte Mineralsäuren, so wird derselbe spröde, indem die Elasticitätsgrenze durch das Schwellen zuletzt überschritten wird und die Faser *zerreisst*.

4) *Badeschwamm* wird von schwefliger Säure gebleicht und zieht die Säure aus den dunkelbraunen Exemplaren Eisenoxyd aus, welche letztere Eigenschaft die verdünnten Mineralsäuren ebenfalls besitzen. Allein die letzteren bringen *nicht* das schöne *Weiss* der schwefligen Säure hervor, sondern der Schwamm bleibt gelblich. Lässt man dagegen die Mineralsäuren in einem ausserordentlich verdünnten Zustande mit dem Schwamm in Berührung, so erhält man ein mehr oder weniger reines Weiss, indem sie nun schwellend wirken, während sie vorher mehr contrahirende Eigenschaften besassen.

5. *Horn* kann durch schweflige Säure durch Schwellen gebleicht werden, ebenso aber auch durch ausserordentlich verdünnte Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelsäure. Ebenso verhalten sich diese sehr verdünnten Säuren gegen *Darmsaiten*, *Federkiele*, *Plättchen vom Pferdehuf*, *gelbliche Fussnägel* und *verhärtete Haut* z. B. Hühneraugen, welche schneeweiss werden.

Hiernach hat man zu unterscheiden:

1. Flüssigkeiten, welche die Thier- und Pflanzenfaser zum Schwellen bringen und die molekulare Construction *verändern*. Die Aenderung ist überall die nämliche in Bezug auf die Oberfläche und besteht in einem Homogenmachen oder Glätten derselben, in Folge welcher Wirkung sie nun *weisses* Licht zurückwirft. Dazu gehören die ausserordentlich verdünnten Mineralsäuren und die schweflige Säure in jeder Form.

2. *Flüssigkeiten*, welche zusammenziehend, also entgegengesetzt wirken: Diess sind die concentrirteren Mineralsäuren und der Weingeist. Die Eigenschaft des letzteren ist an einem Wollenfaden leicht zu zeigen, welcher dadurch zusammengedreht wird. An den anatomischen Präparaten wirkt derselbe *weissmachend*, durch Entziehung von Wasser.

3. *Flüssigkeiten*, welche schwellend wirken, *ohne* bleibende molekulare Veränderung; wozu Aether, sehr verdünnte Alkalien und Wasser gehören.

III.

Beiträge zur Kenntniss der Eigenschaften der Stärke.

I. Ueber das Verhalten einiger Stärkearten gegen Wasser, Alkohol und Jodlösungen.

Von

Dr. J. J. Pohl.

Erst in neuerer Zeit hat man das Verhalten der Stärke gegen Wasser, Alkohol und Jodlösungen etwas genauer untersucht und dadurch manchen Irrthum bezüglich der physikalischen Eigenschaften derselben beseitigen können. Nichtsdestoweniger sind aber die Beziehungen der genannten Agentien zur Stärke noch ungenügend erforscht und die folgenden gelegentlich einer grösseren chemisch-technischen Untersuchung der Stärkearten bereits in den Jahren 1849 und 1852 gefundenen Thatsachen dürften, wenn auch Manches davon seitdem von anderen Beobachtern angedeutet wurde, immerhin noch einige Beachtung verdienen. Die erwähnten mikroskopischen Prüfungen sind mit einem grossen Mikroskope von Plössl bei 469maliger Vergrösserung (bezogen auf 8 Par.-Zoll Sehweite) gemacht, und nur bei Benutzung des polarisirten Lichtes wurde die schwächere Vergrösserung von 112 Mal gewählt.

A. Kartoffelstärke.

In den chemischen Handbüchern findet man allgemein die unbedingte Angabe, dass die Kartoffelstärke Schichtenbildung zeige. Diese Bemerkung ist jedoch insofern un-

richtig, als man die Schichten nur an der mit gewissen Flüssigkeiten benetzten Kartoffelstärke wahrnimmt. Trockne Stärke zeigt nämlich unter den stärksten Vergrösserungen und den günstigsten Beleuchtungsweisen betrachtet keine Spur von Schichtung. In diesem Zustande erscheint die Kartoffelstärke nicht nur weniger durchsichtig als nach der Benetzung mit Wasser, sondern auch oft mit unebener Oberfläche und mit Falten, bandförmigen Streifen sowie feinen Linien versehen, welche grosse Aehnlichkeit mit Rissen zeigen. An verschiedenen Individuen findet man aber diese Merkmale ausserordentlich variirt, obschon an jedem Korne entschieden der sogenannte Fritzsche'sche Kern hervortritt. Die bekannten Erscheinungen an der Kartoffelstärke im polarisirten Lichte zeigen sich auch im trocknen Zustande, jedoch matter und mehr verwaschen als nach der Befeuchtung mit Wasser. Legt man die Stärke ins Wasser, so lassen sich sogleich die Schichten beobachten, welche wieder verschwinden sobald das Wasser verdunstet ist. Diese Thatsache beweist wohl auf das Bestimmteste das Vorhandensein einer schon mehrfach behaupteten Umhüllung der Kartoffelstärke, welche etwas rauh und weniger durchsichtig als das Innere der Körner, auch nicht geschichtet ist, vom Wasser aber leicht durchtränkt, vollkommen durchsichtig wird und dann den inneren geschichteten Theil der Stärke beobachten lässt.

Benetzt man die Kartoffelstärke mit absolutem Alkohol, so zeigt sich ebensowenig eine Schichtenbildung wie im trocknen Zustande, und selbst Aufkochen damit bringt keine weitere Veränderung hervor. Nur nach stundenlangem Kochen erweitert sich der Kern der Stärke und wird von 2 bis 6 mehr minder feinen und langen Rissen umgeben, ohne dass sonst eine auffällige Volumvergrösserung des Kornes einträte. Letztere Thatsache beobachtete übrigens schon Naegeli*). Diese Risse erscheinen im wasserhaltigen Alkohol um so eher, je mehr Wasser dem Alkohol beigemischt ist, und ebenso wird bei längerer

*) Naegeli und Cramer: Pflanzenphysiologische Untersuchungen. 2. Heft, p. 61.

Einwirkung eines stärker verdünnten Alkohols eine Volumvergrösserung der Stärke wahrnehmbar. Kann bei den Versuchen mit Weingeist der Alkohol frei verdampfen, so tritt in dem Maasse als diess geschieht, die Flüssigkeit also wasserreicher wird, langsam die Schichtenbildung hervor. Eine weitere Einwirkung auf die Structur des Inneren der Stärke übt jedoch der Weingeist nicht aus, denn selbst nach 16stündiger Behandlung damit treten unter Wasser die Schichten wieder hervor; die mit Alkohol behandelte Kartoffelstärke zeigt übrigens die Polarisationserscheinungen schärfer als im mit Wasser benetzten Zustande. Der Kern tritt an der Kartoffelstärke unter Alkohol dunkel fast schwarz hervor.

Versetzt man diese Stärke mit Alkohol und Jodtinctur, so wird selbe mehr minder braun gefärbt und es zeigen sich sonst dieselben Erscheinungen wie bei der Behandlung mit reinem Alkohol. Erst nach Hinzugabe eines grossen Ueberschusses von Wasser erfolgt die gewöhnliche Jodreaction, wonach die Schichten ausgezeichnet deutlich hervortreten. Diese für die Auffindung der Stärke bei chemischen und pflanzenphysiologischen Untersuchungen hochwichtige Thatsache erklärt sich einfach daraus, dass das Lösungsvermögen des Alkohols für Jod grösser ist als die Anziehungskraft der Stärke zum Jod. Diente zum Versuche Weingeist, so erscheint die blaue Färbung der Stärke in dem Maasse mit den Schichten als die Flüssigkeit durch Verdampfung alkoholärmer wird.

Durch Jodwasser oder Jodtinctur gebläute Kartoffelstärke kann durch wiederholte Behandlung mit kaltem reinen Wasser vollkommen entfärbt werden, fügt man dann wieder etwas der Jodlösung zu, so tritt Bläuung ein, die man durch überschüssiges Wasser abermals entfernen kann etc. Es löst in diesem Falle das Wasser alles Jod, welches blos mechanisch der Stärke adhärirt, und höchst fein vertheilt mehr minder intensiv die Farbe seines Dampfes zeigt. Rascher bewirkt diese Entfärbung gebläuter Kartoffelstärke der Weingeist, welcher bekanntlich ein viel besseres Lösungsmittel für Jod als das Wasser ist. Nach meiner Meinung giebt dieses Verhalten einen schlagenden

Beweis für die Nichtexistenz einer chemischen Verbindung der Stärke mit dem Jod. Wollte man nämlich jetzt noch von einer chemischen Verbindung beider Körper sprechen, so müsste man annehmen, dass selbe nur bei sehr grossem Wasserüberschuss entstehe, welcher also gewiss hinreichte, um chemisch wirken zu können, somit auch die behauptete Verbindung im Entstehungsmomente zu zerstören. Demungeachtet träte aber diese Einwirkung erst nach geraumer Zeit und unverhältnissmässig grosser Wasserzugabe ein, welche Erscheinung unter den obwaltenden Umständen nicht nur gegen das Gesetz der Aequivalente, sondern überhaupt widersinnig wäre. Selbst die angebliche Entdeckung Duray's*) einer weissen Jodstärke spricht nicht für eine chemische Verbindung des Jods mit der Stärke. Im Gegentheil ist Duray's Angaben zu entnehmen, dass er nicht unveränderte Stärke, sondern Amidulin und zum Theil Dextrin vor sich hatte, denen eine kleine Menge einer Jodverbindung mechanisch anhaftete.

Auch die Entfärbung des mit Jod gebläuten Stärkekleisters beim Erhitzen, welche übrigens bei einem Jodüberschuss nicht stattfindet, lässt sich durch Lösung des blos mechanisch abgelagerten Jods leicht erklären, seit man weiss, dass heisses Wasser viel mehr Jod löse als kaltes, und bei Berücksichtigung des Umstandes, dass die Adhäsionskraft und Absorptionsfähigkeit aller Körper im erhitzten Zustande wesentlich abnehme. Erwärmt man also sogenannten Jodstärkekleister bis nahe zur Kochhitze des Wassers, so nimmt offenbar die Adhäsions- und Absorptionskraft der Stärke zum Jod ab, das Lösungsvermögen des Wassers für Letzteres hingegen zu, und es giebt einen Moment, in welchem das Jod von der Stärke ins Wasser übergehen kann, sogar zum Theil mit selbem verdampft. Die bräunliche an verdünntes Jodwasser erinnernde Farbe der Flüssigkeit nach der Stärkeentfärbung trägt zur Unterstützung des Gesagten bei. Erkaltet der Kleister, so findet das Umgekehrte statt und es muss nach und nach wieder eine Blaufärbung der Stärketheilchen eintreten.

*) *Compt. rend. LI, p. 1031* u. dies. Journ. LXXXII, p. 382.

Die bis jetzt unerwiesen angenommene Bildung von Jodwasser beim Erhitzen des Jodstärkekleisters fällt somit hinweg, und die Unmöglichkeit, die Farbenwandlungen endlos zu wiederholen, erklärt sich einfach durch die allmähliche Verdampfung des Jodes. Diese Erklärungsweise ist auch sicherlich wahrscheinlicher als jene von E. Baudrimont*), nach welcher das der Stärke mechanisch anhaftende Jod beim Erhitzen als eine stagnirende Dampfschicht über der Flüssigkeit schweben, beim Erkalten vom Wasser absorbirt und endlich von der Stärke aufgenommen werden soll.

Es mag hier übrigens noch eine Bemerkung über die Form und Grössenverhältnisse der Kartoffelstärke Platz finden. Meistens giebt man für chemisch-technische Untersuchungen als Merkmal der Kartoffelstärke ihre bedeutende Grösse und den durch selbe bedingten Durchmesser an. Diese Kennzeichen sind aber mehrfach unrichtig. Die Grösse der Kartoffelstärke hängt nämlich nicht nur von der Culturart der Kartoffelpflanze und deren Varietät ab (gegenwärtig unterscheidet der Landwirth über 110 Arten), sondern selbst in ein und derselben Knolle ist die Grösse und Form der Stärke wesentlich verschieden. Mehr als ein halbes Hundert mit einem ausgezeichneten Schraubenmikrometer von Plössl ausgeführte Messungen von Stärkekörnern einer sogenannten kleinen weissen Kipfelkartoffel ergaben mir die Form der kleinsten darin vorkommenden Stärkekörnchen als vollkommen rund mit einem Durchmesser von 0,0066 Mm., während die grösseren Körner entweder regelmässig oval waren oder Formen zeigten, die sich auf die ovale als Grundform zurückführen liessen. Die grösste Länge dieser ovalen Körner betrug 0,08746 Mm., deren grösste Breite 0,0640 Mm., bis zu 0,0066 Mm. herab fanden sich aber alle Zwischenabstufungen vor. Bezeichnet man die Längenaxe als grosse Axe und setzt man selbe gleich der Einheit, die darauf senkrechte Linie an der Stelle der grössten Breite des Kornes als kleine Axe, so kommen, vom runden Korn angefangen, dessen Axenver-

*) *Compt. rend. LI, p. 825.*

hältniss also 1 : 1 ist, bis zum Verhältniss 1 : 0,5148 alle möglichen Beziehungen vor, im Durchschnitt stellt sich jedoch das Axenverhältniss der ovalen Körner wie 1 : 0,7775 heraus. Man kann also gewiss nicht von Einem Durchmesser der Kartoffelstärke und noch viel weniger von einem bestimmten Durchmesser derselben sprechen.

B. Weizenstärke.

Diese Stärke zeigt, in gleichen Beziehungen wie die Kartoffelstärke untersucht, ähnliches Verhalten. Somit ist im trocknen Zustande keine Spur der bekanntlich auch unter Wasser nur schwierig sichtbaren Schichtenbildung wahrnehmbar. Die Hüllen der Weizenstärke sind übrigens glatter und durchsichtiger als jene der Kartoffelstärke. Die im nassen Zustande viel matteren und verwaschenen Polarisationserscheinungen gegenüber jenen an der Kartoffelstärke, werden nach dem Trocknen noch viel undeutlicher. Bezüglich der Kartoffelstärke wird unter sonst gleichen Umständen diese Stärke vom Jod viel mehr ins Rothviolette gefärbt, und das Wegwaschen des adhärirenden Jods gelingt viel leichter sowie mit weniger Wasser. In grösseren Mengen im Wasser vertheilt und dann absetzen gelassen, setzt sich die Weizenstärke dichter zusammen und ist schwerer aufzurühren als die Kartoffelstärke.

C. Arrow-root-Stärke.

Arrow-root-Stärke von *Marantha arundinacea* zeigt nahezu das gleiche Verhalten gegen die in Rede stehenden Agentien wie Kartoffelstärke. Nur tritt der bekannte Geruch der käuflichen Kartoffelstärke beim Erhitzen mit Wasser nicht auf und der Kleister erscheint als eine syrupartige Flüssigkeit, die nach 24 Stunden zu einer Gallerte erstarrt. Die Jodreaction unterscheidet sich in der Farbennüance von jener der Kartoffel- und Weizenstärke, da die Farbe unter sonst gleichen Umständen am reinsten blau erscheint.

Da die Mehrzahl der bisher bekannten Stärkearten mit der einen oder anderen der im Vorhergehenden bezüglich des Verhaltens gegen Wasser, Alkohol und Jodlösungen erwähnten Stärken grosse Aehnlichkeit zeigt, so scheint selbe auch gegen diese Agentien gleiches oder wenigstens sehr ähnliches Verhalten darzubieten. Die bei verschiedenen Stärkearten unter gleichen Umständen so ungleiche Nüancirung durch Jodlösungen insbesondere Jodwasser scheint ein gutes Mittel abzugeben, in Form und Grösse sehr ähnliche Stärkearten sicher unterscheiden zu können, über welche Untersuchungsweise ich mir vorbehalte bei anderer Gelegenheit ausführlicher zu berichten.

II. Ueber das hygroskopische Verhalten mehrerer Stärkearten.

Von

Wilhelm Nossian.

Das Bestreben, aus feuchter Luft namhafte Mengen Wasser anzuziehen, ist eine eben so längst als numerisch unvollkommen bekannte Eigenschaft der Stärke. Meines Wissens liegen in dieser Beziehung nur für die Kartoffelstärke genauere Untersuchungen vor*), während es sehr wahrscheinlich bleibt, dass verschiedene Stärkearten sich auch in hygroskopischer Beziehung ungleich verhalten. Für den technischen Chemiker erscheinen aber gerade die hygroskopischen Eigenschaften der Stärkearten von grossem Belange, da damit gewisse Uebervortheilungen beim Ein- und Verkauf der Stärke, deren Aufbewahrungsweisen, ferner die Conservirung von stärkehaltigen Nahrungsmitteln etc. im innigen Zusammenhange stehen. Ich habe daher im Laufe des Sommers 1858 im Laboratorium der chemischen Technologie am kais. königl. polytechnischen Institute zu Wien eine Versuchsreihe zur Erforschung des hy-

*) Dumas: Handbuch der angewandten Chemie. Deutsche Ausgabe, 6. Bd., p. 77—79.

groskopischen Verhaltens der gebräuchlichsten Stärkearten begonnen. Leider musste diese Arbeit wegen meines Uebertrittes ins industrielle Leben unterbrochen werden. Wenn ich es aber im Folgenden dennoch wage, die erhaltenen verhältnissmässig wenigen Resultate mitzutheilen, so mag eben die angedeutete Wichtigkeit von derlei Untersuchungen zur Entschuldigung dienen. Die angewendeten Stärkearten waren unverfälscht und lufttrocken bereits längere Zeit aufbewahrt. Die mit jeder Stärkeart durchgeführten Versuche zerfallen in drei Theile, insofern zuerst der Feuchtigkeitsgehalt der gegebenen lufttrocknen Stärke bestimmt wurde, man darauf das Verhalten der bei 100° C. getrockneten Stärke an Luft von mittlerem Feuchtigkeitsgehalt untersuchte und endlich die Stärke in einem Exsiccator über Wasser stehen blieb, um deren hygroskopische Eigenschaft an mit Feuchtigkeit vollkommen gesättigter Luft zu erforschen. Die genauere Bestimmung des Feuchtigkeitszustandes der Luft mittelst des Psychrometers bei dem zweiten Theil der Versuche schien mir für die Praxis von einigem Belang, und es ist der Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre daher in den Zusammenstellungen sowohl in Spannkräften des Wasserdunstes als auf relative Feuchtigkeit bezogen ausgedrückt. Da übrigens die Menge der benutzten Stärkearten nie unter 2 Grm. betrug, die Wägungen immer zwischen 2 dicht schliessenden Uhrgläsern geschahen, und die gebrauchte Wage noch für 0,1 Milligrm. einen sicheren Ausschlag gab, so glaube ich den Versuchen eine gewisse Verlässlichkeit zuschreiben zu dürfen.

I. Kartoffelstärke.

Die den Versuchen unterworfene Stärke gab bei 100° C. im Luftbade getrocknet 16,852 p.C. Wasser ab.

Das hygroskopische Verhalten der getrockneten und dann in eine dünne Schicht ausgebreiteten Stärke zeigt die nachstehende Zusammenstellung:

Versuchszeit.		Feuchtigkeitsgehalt der Luft.			Wasseraufnahme v. 100 Gew.-Th. Stärke.		
Im Ganzen.	Seit der letzt-Wägung.	Spannkraft d. Wasserdunstes.	Relative Feuchtigkeit.	Temperatur der Luft	im Ganzen.	seit der letzten Wägung.	Wassergehalt der Stärke in Procenten.
Stund.	Stunden.	Millimeter.		Grade Cels.			
Versuche an freier Luft.							
72	72	10,64	69,0	18,0	9,600	+9,600	8,769
144	72	11,53	72,0	18,7	11,626	+2,026	10,459
156	12	10,88	64,8	19,5	11,573	—0,053	10,379
348	192	10,38	72,3	17,0	11,520	—0,053	10,330
Fernere Versuche zeigen keine weitere Wasseraufnahme.							
Versuche an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft.							
12	11	14,42—17,39	100,0	17—20	13,493	+13,493	11,888
28	16	„	„	„	17,126	+3,633	14,818
53	25	„	„	„	20,000	+2,874	16,778
101	48	„	„	„	23,626	+3,626	19,103
173	72	„	„	„	25,760	+2,134	20,483
197	24	„	„	„	26,453	+0,693	20,919
Es zeigt sich keine weitere Wasseraufnahme.							

Nach den bereits erwähnten Angaben von Dumas soll Kartoffelstärke bei 16—20° C. im luftleeren Raume getrocknet 9,92 p.C. Wasser enthalten, in trocknen Magazinen bei 20° und 60 p.C. relativer Feuchtigkeit aufbewahrt 18 p.C. Wasser und endlich bei 20° einige Tage in mit Feuchtigkeit gesättigter Luft gelassen 35,5 p.C. Wasser aufgenommen haben. Diesen Wassergehalten entsprächen aber der Reihe nach die Formeln:

$C_{12}H_{10}O_{10}, 2HO$, $C_{12}H_{10}O_{10}, 4HO$ und $C_{12}H_{10}O_{10}, 10HO$.

Mit diesen Resultaten stehen aber die vorhergehenden im Widerspruche. An der Luft bei 17—19,5° C. und einem relativen Feuchtigkeitsgehalte von 72,3 p.C. liegen gelassene Kartoffelstärke enthält nämlich nach 348 Stunden, also 14,5 Tagen, doch nur 10,33 p.C. Wasser, entspricht somit der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}, 2HO$, welche für die im luftleeren Raume getrocknete Stärke ableitet. Ebenso entspricht 197 Stunden oder etwas über 8 Tage bei 17—20° an

Feuchtigkeit vollkommen gesättigter Luft liegen gelassener Kartoffelstärke nur nahezu die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}, 4HO$ oder genauer $C_{12}H_{10}O_{10}, 5HO$, welche letztere 21,74 p.C. Wasser erfordert.

II. Weizen-Stärke.

Die untersuchte Stärke verlor beim Trocknen im Luftbade 13,112 p.C. Wasser.

Hygroskopisches Verhalten.

Versuchszeit.		Feuchtigkeitsgehalt der Luft.			Wasseraufnahme v. 100 Gew.-Th. Stärke		
Im Ganzen.	Seit der letzten Wägung.	Spannkraft d. Wasserdunstes.	Relative Feuchtigkeit.	Temperatur der Luft.	im Ganzen.	seit der letzten Wägung.	Wassergehalt der Stärke in Procenten.
Stund.	Stunden.	Millimeter.		Grade Cels.			
Versuche an freier Luft.							
72	72	10,64	69,0	18,0	6,820	+6,820	6,384
144	72	11,53	72,0	18,7	7,424	+0,604	6,911
156	12	10,88	64,8	19,5	7,350	—0,074	6,846
348	192	10,38	72,3	17,0	7,456	+0,106	6,937
Es zeigt sich keine weitere Gewichtszunahme.							
Versuche an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft.							
12	12	14,42—17,09	100,0	17—20	14,496	+14,496	12,661
28	16	„	„	„	16,364	+1,868	14,063
53	25	„	„	„	18,516	+2,152	15,624
101	48	„	„	„	21,178	+2,662	17,477
173	72	„	„	„	22,820	+1,642	18,580
215	42	„	„	„	23,329	+0,509	18,916
Die Wasseraufnahme ist beendet.							

Die Wasseraufnahme der Weizenstärke an der Atmosphäre, welche zwischen 17 und 19,5° C., sowie 72,3 relative Feuchtigkeit hat, entspräche also nahezu der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}, HO$ oder genauer $3(C_{12}H_{10}O_{10}), 4HO$, welche 6,90 p.C. Wasser fordert. Nach dem Liegen an bei 17—20° mit Feuchtigkeit gesättigter Luft durch 215 Stunden, nach

fast 9 Tagen, folgt aber die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}, 4HO$, welcher 18,18 p.C. Wasser entsprechen.

III. Roggen-Stärke.

Der ursprüngliche Wassergehalt dieser Stärke ergab sich nach dem Trocknen bei 100° zu 12,911 p.C.

Hygroskopisches Verhalten.

Versuchszeit.		Feuchtigkeitsgehalt der Luft.			Wasseraufnahme v. 100 Gew.-Th. Stärke		
Im Ganzen.	Seit der letzten Wägung.	Spannkraft d. Wasserdunstes.	Relative Feuchtigkeit.	Temperatur der Luft.	im Ganzen.	seit der letzten Wägung.	Wassergehalt der Stärke in Procenten.
Stund.	Stunden.	Millimeter.		Grade Cels.			
Versuche an freier Luft.							
72	72	10,64	69,0	18,0	9,611	+9,611	8,768
144	72	11,53	72,0	18,7	11,127	+1,516	10,013
156	12	10,88	64,8	19,5	11,090	—0,037	9,982
348	192	10,38	72,3	17,0	11,127	+0,037	10,013
Die Gewichtszunahme ist beendet.							
Versuche an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft.							
12	12	14,42—17,39	100,0	17—20	12,737	+12,737	11,298
28	16	„	„	„	15,563	+2,826	13,469
53	25	„	„	„	18,375	+2,808	15,522
101	48	„	„	„	20,833	+2,462	17,240
173	72	„	„	„	22,585	+1,752	18,424
230	57	„	„	„	24,005	+1,420	19,358
Es zeigt sich keine weitere Wasseranziehung.							

Nach 348 Stunden also 14,5 Tagen ist an freier Luft das Maximum des Wassergehaltes bei 17—19,5° und dem relativen Feuchtigkeitsgehalte von 72,3 p.C. erreicht, und es entspricht selbem fast genau die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}, 2HO$.

230 Stunden oder 9,5 Tage an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft zwischen 17—20° liegen gelassen, kömmt der Stärke nach dem gefundenen Wassergehalt zunächst die Formel $2(C_{12}H_{10}O_{10}), 9HO$ zu, welche 20 p.C. Wasser for-

dert, wofür jedoch näherungsweise immerhin noch $C_{12}H_{10}O_{10}, 4HO$ gesetzt werden kann.

IV. Mais-Stärke.

Die gegebene Stärke verlor beim Trocknen 13,318 p.C. Wasser.

Hygroskopisches Verhalten.

Versuchszeit.		Feuchtigkeitsgehalt der Luft.			Wasseraufnahme v. 100 Gew.-Th. Stärke		
Im Ganzen.	Seit der letzten Wägung.	Spannkraft d. Wasserdunstes.	Relative Feuchtigkeit.	Temperatur der Luft.	im Ganzen.	seit der letzten Wägung.	Wassergehalt der Stärke in Procenten.
Stund.	Stund.	Millimeter.		Grade Cels.			
Versuche an freier Luft.							
15	15	15,92	67,2	24,5	8,037	+8,037	7,439
78	63	13,31	67,7	22,7	10,186	+2,149	9,244
102	24	13,54	73,0	22,0	10,806	+0,629	9,752
126	24	16,86	70,7	24,1	11,363	+0,557	10,203
174	48	16,20	73,0	24,5	11,774	+0,411	10,534
Schluss der Wasseraufnahme.							
Versuche mit an Feuchtigkeit gesättigter Luft.							
15	15	19,66—22,85	100,0	22—24,5	14,717	+14,717	12,829
78	63	„	„	„	19,222	+4,505	16,123
111	33	„	„	„	20,399	+1,177	16,913
135	24	„	„	„	22,344	+1,945	18,263
198	63	„	„	„	24,136	+1,792	19,443
Die Wasseraufnahme erscheint beendet.							

Auch diese Stärke zieht nach 174 Stunden oder etwas mehr als 7 Tagen bei einer Temperatur zwichen 22 und 24,5° C. an der Luft unter einem relativen Feuchtigkeitsgehalt von 67,2—73 p.C. so viel Wasser an, dass ihr nahezu die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}, 2HO$ entspricht, welche strenge genommen nur 10,000 p.C. Wasser fordert. Zwischen 22 und 24,5° der mit Feuchtigkeit gesättigten Luft

ausgesetzt bedingt hingegen die Wasseraufnahme zunächst die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$, 4HO.

V. Buchweizen-Stärke.

Der Wasserverlust beim Trocknen im Luftbade beträgt 13,947 p.C.

Hygroskopisches Verhalten.

Versuchszeit.		Feuchtigkeitsgehalt der Luft.			Wasseraufnahme v. 100 Gew. Th. Stärke		
Im Ganzen.	Seit der letzten Wägung.	Spannkraft d. Wasserdunstes.	Relative Feuchtigkeit.	Temperatur der Luft.	im Ganzen.	seit der letzten Wägung.	Wassergehalt der Stärke in Procenten.
Stund.	Stund.	Millimeter.		Grade Cels.			
15	15	15,92	67,2	24,5	8,128	+8,128	7,517
78	63	13,31	67,7	22,7	10,591	+2,463	9,576
102	24	13,54	73,0	21,0	11,256	+0,665	10,117
126	24	15,86	70,7	24,0	11,773	+0,517	10,533
174	48	16,20	73,0	24,5	12,167	+0,394	10,847
Die Wasseraufnahme ist beendet.							
Verhalten an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft.							
15	15	19,66—22,85	100,0	22—24,5	5,812	+5,812	5,493
78	63	„	„	„	19,704	+13,892	16,460
111	33	„	„	„	22,559	+2,855	18,406
135	24	„	„	„	23,152	+0,593	18,799
198	63	„	„	„	25,024	+1,872	20,015
Die Stärke erleidet keine weitere Gewichtszunahme.							

Die Buchweizenstärke nimmt also unter denselben Umständen wie die Maisstärke, an der Luft liegen gelassen, so viel Wasser auf, dass für selbe gleichfalls die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$, 2HO gilt, während ihr nach dem Aufbewahren an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft fast genau die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$, 4HO entspricht.

VI. Eichel-Stärke.

Beim Trocknen im Luftbade giebt die zu den Versuchen gebrauchte Stärke 16,383 p.C. Wasser ab.

Hygroskopisches Verhalten.

Versuchszeit.		Feuchtigkeitsgehalt der Luft.			Wasseraufnahme v. 100 Gew.-Th. Stärke		
Im Ganzen.	Seit der letzten Wägung.	Spannkraft d. Wasserdunstes.	Relative Feuchtigkeit.	Temperatur der Luft.	im Ganzen.	seit der letzten Wägung.	Wassergehalt der Stärke in Procenten.
Stund.	Stund.	Millimeter.		Grade Cels.			
Versuche an freier Luft.							
15	15	15,92	67,2	24,5	8,805	+8,805	8,092
87	72	13,61	65,0	23,0	11,723	+2,918	10,493
126	39	15,86	70,7	24,0	13,320	+1,597	11,754
174	48	16,20	73,0	24,5	13,588	+0,268	11,962
Das Gewicht der Stärke bleibt constant.							
Versuche an mit Wasserdampf gesättigter Luft.							
15	15	19,66—22,85	100,0	22—24,5	19,647	+19,647	16,436
78	63	„	„	„	23,170	+3,523	18,843
111	33	„	„	„	25,316	+2,146	20,202
135	24	„	„	„	27,435	+2,119	21,527
198	63	„	„	„	29,830	+2,397	22,977
Es zeigt sich keine weitere Wasseraufnahme.							

Diese Stärke unterscheidet sich von den vorhergehenden Stärkearten insofern auffallend, als sie 174 Stunden oder nahezu 7 Tage dem Einflusse feuchter Luft dargeboten einen Wassergehalt besitzt, welcher vielmehr zur Formel $2(C_{12}H_{10}O_{10}),5HO$ als zu $C_{12}H_{10}O_{10},2HO$ führt. Der ersteren Formel entsprechen nämlich genau 12,195 p.C. Wasser. Aber auch an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft nimmt diese Stärke verhältnissmässig viel Wasser auf, so dass ihr im feuchtesten Zustande eher die Formel $C_{12}H_{10}O_{10},5HO$, welche 21,739 p.C. Wasser fordert, als die Formel $C_{12}H_{10}O_{10},4HO$ Genüge leistet.

VII. Reis-Stärke.

Die zur Verfügung gestandene Reisstärke gab bei 100° im Luftbade getrocknet 13,346 p.C. Wasser ab.

Hygroskopisches Verhalten.

Versuchszeit.		Feuchtigkeitsgehalt der Luft.			Wasseraufnahme v. 100 Gew.-Th. Stärke		
Im Ganzen.	Seit der letzten Wägung.	Spannkraft d. Wasserdunstes.	Relative Feuchtigkeit.	Temperatur der Luft.	im Ganzen.	seit der letzten Wägung.	Wassergehalt der Stärke in Procenten.
Stund.	Stund.	Millimeter.		Grade Cels.			
Versuche an freier Luft.							
15	15	15,92	67,2	24,5	8,231	+8,231	7,605
78	63	13,31	67,7	22,7	10,568	+2,337	9,557
102	24	13,54	73,0	21,0	11,370	+0,802	10,209
126	24	15,86	70,7	24,0	11,736	+8,366	10,503
174	48	16,20	73,0	25,5	12,215	+0,479	10,885
Die Stärke nimmt kein Wasser mehr auf.							
Versuche an mit Feuchtigkeit gesättigter Luft.							
15	15	19,66—22,85	100,0	22—24,5	14,710	+14,710	12,823
78	63	„	„	„	16,782	+2,072	14,370
111	33	„	„	„	21,508	+4,726	17,700
135	24	„	„	„	23,207	+1,699	18,831
198	63	„	„	„	24,743	+1,536	19,835
Die Stärke ist mit Feuchtigkeit gesättigt.							

Die Wasseraufnahme der Reisstärke ist somit wieder der Art, dass für die mit Feuchtigkeit gesättigten Massen beziehungsweise die Formeln

$$C_{12}H_{10}O_{10}, 2HO \text{ und } C_{12}H_{10}O_{10}, 4HO$$

stimmen.

Schlussfolgerungen.

1) Die verschiedenen Stärkearten zeigen ungleiches Bestreben, aus der Atmosphäre Wasser anzuziehen. Ordnet man nämlich die untersuchten Stärken nach diesem Verhalten, bezogen auf die relativen Feuchtigkeitsgehalte der

Atmosphäre von 73 und 100 p.C. und ihr Feuchtigkeitsmaximum, so resultiren die Wassergehalte bei:

	73 p.C. Feuchtigkeit.	100 p.C. Feuchtigkeit.
der Weizenstärke	zu 6,94 p.C.	18,92 p.C.
„ Roggenstärke	„ 10,01 „	19,36 „
„ Kartoffelstärke	„ 10,33 „	20,92 „
„ Maisstärke	„ 10,53 „	19,55 „
„ Buchweizenstärke	„ 10,85 „	20,02 „
„ Reisstärke	„ 10,89 „	10,84 „
„ Eichelstärke	„ 11,96 „	22,98 „

Somit ist unter den geprüften Stärkearten die Weizenstärke die am wenigsten und die Eichelstärke die am meisten hygroskopische Stärke.

2) Die Wasseraufnahme der Stärkearten an der feuchten Atmosphäre scheint mit der Bildung von Hydraten in einigem Zusammenhange zu stehen. Diese Hydrate wären $C_{12}H_{10}O_{10}, 2HO$ und $C_{12}H_{10}O_{10}, 4HO$, je nachdem die Stärke an mit Feuchtigkeit nicht gesättigter oder damit gesättigter Luft längere Zeit in Berührung blieb. Da der ersteren Formel 10,00 p.C. Wasser, der letzteren hingegen 18,18 p.C. entsprechen, so geben die am Schlusse der beiden Versuchsreihen beobachteten Wasserüberschüsse oder -Mängel wohl das klarste Bild von dem hygroskopischen Verhalten der besprochenen Stärkearten.

3) Nach etwa 120 Stunden oder 5 Tagen haben die meisten Stärken ihr Wassermaximum aufgenommen, eine weitere Berührung mit der feuchten Luft ist ohne wesentlichen Belang.

4) Bis jetzt schrieb man, nach den Angaben von Dumas, den Stärkearten im Allgemeinen die Eigenschaft an feuchter Luft Feuchtigkeit anzuziehen im viel zu hohem Grade zu.

Nachschrift. Zur Vermeidung jedes Missverständnisses muss bemerkt werden, dass zwar sämmtliche vorliegende Versuche bereits im Jahre 1858 vom Herrn W. Nossian ausgeführt wurden, die Berechnung und Zusammenstellung der erhaltenen Resultate jedoch vom Unterzeichneten herrühre. Dr. J. J. Pohl.

III. Ueber die Kleisterbildung bei verschiedenen Stärkearten.

Von

Eduard Lippmann.

Die Temperatur, bei welcher die Kleisterbildung der Stärkearten erfolgt, wird gegenwärtig ziemlich allgemein zu 72° C. angenommen, obschon selbe bisher nur für einen speciellen Fall nämlich die Weizenstärke etwas genauer bekannt ist, welche eben bei 72° C. verkleistern soll. Aus dem verschiedenen physikalischen Verhalten der Stärkearten liess sich jedoch vermuthen, dass auch hinsichtlich der Temperatur der Kleisterbildung wesentliche Unterschiede stattfinden müssen. Ich habe daher mit den bekanntesten Stärkearten zu bestimmen versucht:

1) die Temperatur, bei welcher ein Aufquellen der einzelnen Körnchen beginnt;

2) die Temperatur, bei welcher die Verkleisterung beginnt, das heisst einzelne Körnchen nicht nur geplatzt, sondern auch in eine formlose Masse übergegangen sind;

3) jenen Wärmegrad, bei welchem die grösste Mehrzahl der Stärkekörnchen innerhalb einigen Minuten in Kleister übergeht, den Punkt der völligen Verkleisterung.

Um diese Beobachtungen durchführen zu können, wurde eine kleine Menge der zu untersuchenden Stärke im Becherglase mit Wasser angerührt, ein empfindliches Thermometer in die Flüssigkeit gesenkt und hierauf im Wasserbade äusserst langsam erwärmt, indem die lauwarme Flüssigkeit hinsichtlich ihres Aussehens so oft unter einem Mikroskop bei 120maliger Vergrösserung untersucht wurde, als die Temperatur zur vollendeten Verkleisterung um je 1 bis 2,5° C. stieg. Die Resultate dieser ziemlich mühsamen Untersuchungen enthält die folgende Zusammenstellung und zwar nach dem Verkleisterungsbeginn geordnet:

	Deutliches Aufquellen.	Beginn der Verkleisterung.	Verkleisterung.
Roggenstärke	45,0° C.	50,0° C.	55,0° C.
Maisstärke	50,0	55,0	62,5
Rosskastanienstärke (*Aesculus hippocastanum*	52,5	56,25	58,75
Gerstenstärke	37,5	57,5	62,5
Kastanienstärke (*Castanea vesca*)	52,5	58,75	62,5
Kartoffelstärke	46,25	58,75	62,5
Reisstärke	53,75	58,75	61,25
Arrow-root (*Arum maculatum*)	50,0	58,75	62,5
Hermodattelnstärke	—	61,25	65,0
Tapioka (*Jatropha utilissima*, Pohl)	—	62,5	68,75
Zehrwurzelstärke(*Arum esculentum*)	45,0	63,75	68,75
Weizenstärke	50,0	65,0	67,5
Arrow-root (*Marantha arundinacea*)	66,25	66,25	70,0
Sago (*Sagus Rumphii*)	—	66,25	70,0
Buchweizenstärke	55,0	68,75	71,25
Eichelstärke	57,5	77,5	87,5

Die Volumszunahme ist unverhältnissmässig gering vor der Verkleisterung der Maranthastärke. Beim echten Sago sind die Körnchen bereits im aufgequollenen Zustande und das Gleiche gilt von der Tapioka.

Eine untersuchte Probe von echt ostindischem Sago aus kleinen schon abgerundeten Körnchen bestehend zeigte sich schon als völlig verkleistert. Ein brauner ebenfalls als echt bezeichneter Sago war zwar grösstentheils verkleistert, die Verkleisterung war bei 62,5° C. beendet. Aehnliches galt von einem schönen runden und echten Sage (roth), der erst bei 70° C. völlig verflüssigte. Weisser künstlicher Sago, dem Aussehen nach eine kleisterartige Masse und aus Kartoffelstärke bestehend, wurde hingegen schon bei 62,5° C. formlos.

Es braucht wohl kaum einer besonderen Erörterung, von welchem Einfluss dieses in der Wärme verschiedene Verhalten der mit Wasser angerührten Stärke für chemisch-technische Operationen sein müsse. Mancher Praktiker *hat ja* diesen Einfluss längst, wenn auch nicht bestimm

genug, aus seinen Arbeiten selbst mit pecuniären Verlusten kennen gelernt. Hier mag nur beispielsweise der Einfluss auf die Würzebereitung bei der Biererzeugung, das Maischen beim Branntweinbrennen, die Teigbereitung in der Brodbäckerei und selbst die Stärkeerzeugung insofern erwähnt sein, als verschiedene Stärkearten namentlich in den neuen Trockenapparaten bei ebenfalls verschiedenen Temperaturen getrocknet werden müssen, wenn sich hierbei nicht bereits eine physikalische Veränderung zeigen soll.

IV.

Versuche, die Unterchlorsäure auf jodometrischem Wege zu analysiren.

Von

Dr. **Hermann Ludwig Cohn** in Breslau.

Auf den Vorschlag des Herrn Hofr. Bunsen machte ich eine Reihe von Versuchen, die Unterchlorsäure mit Hülfe der Jodtitrirung zu analysiren. Ich habe dieselben ausführlich in meiner Inaugural-Dissertation (*De acido hypochlorico. Vratisl.* Oct. 1860) beschrieben, aus welcher das Folgende ein gedrängter Auszug ist.

Das Princip der Analyse der Unterchlorsäure mit Hülfe der Jodtitrirung ist folgendes: Man scheidet mit einer gemessenen Menge der wässrigen Lösung der Unterchlorsäure aus einer KJ-Lösung Jod ab und bestimmt dieses durch Titrirung mit schwefliger Säure. In einer anderen ebenfalls gemessenen Menge der Lösung des Gases bestimmt man nach Zerstörung desselben mit schwefliger Säure das Chlor als AgCl. Die durch die Titrirung gefundene Menge Jod ist äquivalent dem Gehalte der angewendeten Gaslösung an Unterchlorsäure; bezeichnet man sie mit i, das Aequivalentgewicht des Jod, Chlor, Sauerstoff mit J, Cl, O, die in der Unterchlorsäure enthaltene

Menge Sauerstoff mit y, die in ihr enthaltene Menge Chlor mit x, und setzt man $i = i_1 + i_2$, so verhält sich:

$$i_1 : J = x : Cl.$$
$$i_2 : J = y : O.$$
$$i = \frac{Jx}{Cl} + \frac{Jy}{O}.$$
$$\frac{Jy}{O} = i - \frac{Jx}{Cl}.$$
$$y = \frac{iO}{J} - \frac{Ox}{Cl}.$$

Aus den für x und y gefundenen Werthen kann dann leicht die procentische Zusammensetzung und die chemische Formel des Gases berechnet werden.

Die Lösung der Unterchlorsäure verschaffte ich mir bei den ersten Versuchen einfach dadurch, dass ich das Gas in Wasser von gewöhnlicher Temperatur leitete.

Trotzdem ich das Gas genau nach dem von Millon*) angegebenem Verfahren unter Befolgung der von ihm empfohlenen Cautelen darstellte, traten doch stets Explosionen ein, die den Apparat zerschmetterten. Nach vielen Versuchen fand ich folgenden Weg für die Darstellung am gefahrlosesten. Ich blase ein Stück einer Verbrennungsröhre zu einem kleinen Ballon auf, ziehe ein anderes Stück derselben zu einer dünnen Gasleitungsröhre aus und schleife beide Theile recht sorgfältig auf einander ab, so dass sie, wenn ein Kautschuk über sie gezogen wird, fest an einander schliessen. In den Ballon bringe ich 40 Grm. SO_3HO und setze denselben in eine Frostmischung, um die Säure kalt zu halten. Dann trage ich 10 Grm. reines, trocknes, pulverisirtes KO, ClO_5 allmählich in die Schwefelsäure ein, indem ich nach jedem Zusatze mit einem Glasstabe umrühre, verbinde den Ballon darauf durch das Kautschuk mit dem anderen Theile des Apparates, und erwärme ganz langsam im Wasserbade durch eine sehr kleine Flamme. Da das Gas nur mit Glas und nicht mit

*) *Mémoire sur les combinaisons oxygénées du chlore, par M. Millon. Ann. de Chim. et de Phys. III. Série. VII. 298 sqq.* — Dies. Journ. XXIX, 401.

Kork in Berührung kommt, so wird es nicht zersetzt, besonders wenn man die Versuche *bei Nacht* vornimmt; denn selbst das diffuse Tageslicht influirt wesentlich auf die Explosibilität des Gases. Wenn ich auf die angegebene Weise verfuhr und das Gas in Wasser leitete, konnte ich es in 4 Stadien sammeln und selbst die letzten Spuren der Unterchlorsäure bei einer Temperatur von 100° austreiben, ohne dass eine Explosion eintrat.

Die erhaltene Lösung des Gases wurde wie angegeben analysirt. Dabei bediente ich mich einer Jodlösung, deren Titer (α) durch sechs volumetrische Analysen mittelst reinen und trocknen sauren jodsauren Kalis und durch zwei volumetrische Analysen mittelst reinen zu diesem Zwecke wiederholt sublimirten und über SO_3,HO mehrere Tage getrockneten Jods bestimmt worden war. Das Mittel aus den so gewonnenen Resultaten

$$\alpha = 0{,}005045 \text{ Grm.}$$

wurde bei allen meinen Analysen in Rechnung gezogen.

Es wäre natürlich am einfachsten gewesen, die Analyse so auszuführen, dass man einen Stöpselcylinder mit der Lösung des Gases füllt, das so gemessene Quantum titrirt, denselben Cylinder alsdann zum zweiten Mal füllt und in dieser Menge das Chlor bestimmt. Allein das konnte nicht geschehen, weil die Verdunstung des Gases aus dem Wasser sich so gross zeigte, dass bei der Chlorbestimmung viel weniger Chlor als der zuerst gefundenen Menge Gas entspricht, gefunden wurde. Um jede Verdunstung des Gases aus der Lösung zu verhindern, verwandelte ich die Flasche, in welcher das Wasser mit der Unterchlorsäure imprägnirt worden, bei Beginn der Analyse in eine Spritzflasche, deren Ausflussröhre heberförmig gebogen und so lang war, dass sie bis auf den Boden der angewendeten Stöpselcylinder reichte. Wenn nun auch während des Ausspritzens der Lösung aus der Flasche etwas abdunstete, so schadete diess nicht, weil ja, wie bei einer Spritzflasche, immer nur der unterste Theil der Flüssigkeit, aus dem kein Gas diffundiren konnte, da er von den darüber befindlichen Theilen der Flüssigkeit bedeckt war, ausgespritzt wurde. Da es auch umständlich

war, die Lösung erst in Cylinder, deren Inhalt bekannt war, und von dort aus noch einmal in Bechergläser, in denen erst das Gas durch SO_2- und durch KJ-Lösung zersetzt werden sollte, zu spritzen, so brachte ich in den einen Stöpselcylinder etwas concentrirte KJ-Lösung; in den anderen etwas concentrirtere SO_2-Lösung, wog beide, spritzte in beide schnell nach einander die Lösung des Gases, so dass sie schon beim Einspritzen zersetzt wurde, und wog dann die Cylinder wieder. Dadurch erfuhr ich die Menge der zur Analyse verwendeten Lösung.

Zum Beweis, dass hierdurch die Verdunstung beseitigt sei, füllte ich auf die angegebene Weise zwei Cylinder, die etwas Jodkalium enthielten, mit der Gaslösung und titrirte beide. Wäre während des Ueberfüllens eine Diffusion eingetreten, so hätte ich im zweiten Cylinder für i einen geringeren Werth als im ersten finden müssen. Ich erhielt jedoch im ersten Cylinder $i = \alpha.\ 180{,}4$;
im zweiten $i = \alpha.\ 180{,}2$.

Rechnet man diess aus, so zeigt sich bei **100** Grm. Gaslösung erst in der fünften Decimalstelle eine Verschiedenheit im Gehalt an Sauerstoff, d. h. **0,04** p.C., und in der Formel **0,01**; mithin eine völlig zu vernachlässigende Differenz.

Zwei Analysen des direct in Wasser geleiteten Gases gaben nun folgende Resultate:

I. Analyse.

1. Stadium: $n=2$; $t_1=33$; $t=49{,}4$,
2. „ $n=4$; $t_1=48{,}5$; $t=49{,}2$,
3. „ $n=6$; $t_1=15{,}3$; $t=49$,
4. „ $n=3$; $t_1=47{,}9$; $t=48{,}8$,

wo n die zur völligen Zerstörung des aus dem Jodkalium durch die Unterchlorsäure ausgeschiedenen Jods zugesetzte Anzahl Cylinder SO_2, wo t_1 die Anzahl der bis zum Eintritt der Bläuung zugesetzten Bürettengrade der Normaljodlösung, wo t die Anzahl Bürettengrade derselben Jodlösung bezeichnet, welche nöthig sind, um einen Cylinder *SO_2 zu zerstören.*

1. Stad.: AgCl = 0,1733.
2. „ AgCl = 0,0004.
3. „ AgCl = 0,6798.
4. „ AgCl = 0,1635.

In 100 Grm. Gaslösung also:

1. Stad.: 0,02042 Cl; 0,01632 O.
2. „ 0,04715 Cl; 0,03656 O.
3. „ 0,08010 Cl; 0,07050 O.
4. „ 0,03761 Cl; 0,02963 O.

Auf Procent und Formel berechnet:

1. Stad.: 55,57 p.C. Cl; 44,43 O. p.C. $ClO_{2,54}$.
2. „ 56,32 p.C. Cl; 43,68 p.C. O. $ClO_{2,43}$.
3. „ 55,18 p.C. Cl; 46,82 p.C. O. $ClO_{2,9}$.
4. „ 55,93 p.C. Cl; 44,07 p.C. O. $ClO_{2,49}$.

II. Analyse.

1. Stad.: $n=3$; $t_1=5,4$; $t=49$. AgCl = 0,4042 Grm.
2. „ $n=5$; $t_1=4,5$; $t=48,7$. AgCl = 0,7350 Grm.
3. „ $n=1$; $t_1=26,5$; $t=48,6$. AgCl = 0,0991 Grm.
4. „ $n=1$; $t_1=19,3$; $t=48,5$. AgCl = 0,0641 Grm.

Das ist in 100 Grm. Gaslösung:

1. Stad.: 0,04764 Cl; 0,03430 O.
2. „ 0,08666 Cl; 0,05652 O.
3. „ 0,01169 Cl; 0,00439 O.
4. „ 0,01545 Cl; 0,00580 O.

Auf Procent und Formel berechnet:

1. Stad.: 58,15 p.C. Cl; 41,85 p.C. O. $ClO_{2,19}$.
2. „ 60,52 p.C. Cl; 39,48 p.C. O. $ClO_{2,39}$.
3. „ 72,73 p.C. Cl; 27,27 p.C. O. $ClO_{1,66}$.
4. „ 72,71 p.C. Cl; 27,29 p.C. O. $ClO_{1,66}$.

Wie man sich aus diesen Analysen überzeugt, müssen zu den verschiedenen Zeiten der Entwickelung verschiedene Gemenge übergehen, zuletzt jedenfalls viel freies Chlor, wie diess auch frühere Beobachter, namentlich Graf Stadion*) und Millon gefunden haben.

*) Von den Verbindungen der Chlorine mit dem Sauerstoff, von Fridrich Graf *Stadion*. — Ann. d. Phys. von Gilbert. LII, 191.

Da es also unmöglich, das aus SO_2, HO und KO, ClO_5 entwickelte Gas durch Leiten in Wasser rein zu erhalten, *condensirte* ich dasselbe.

Die durch eine Frostmischung condensirte Unterchlorsäure ist nach Millon einer der furchtbarsten Körper, da sie mit der Vehemenz des Chlorstickstoffs explodirt, namentlich wenn man mehr als einige Tropfen zusammenkommen lässt. Um letzterem Uebelstande vorzubeugen, wollte ich die Gasleitungsröhre durch eine mit einer Kältemischung gefüllte Büchse führen, so dass jeder eben condensirte Tropfen in ein untergestelltes Gefäss mit kaltem Wasser fiel, in dem er sich auflöst. Allein jeder Tropfen, der ausserhalb der Kältemischung mit der Luft in Berührung kam, vergaste sich, statt in das Wasser herabzufallen, sofort und nur die Bildung eines kleinen, weissen federartig-krystallinischen Ueberzugs, der vielleicht das Hydrat des Gases mit dem aus der Luft genommenen kygroskopischen Wasser war, den ich aber wegen der allzugeringen Menge nicht untersuchen konnte, zumal er gleich nach Entfernung der Kältemischung verschwand, liess sich am äusseren Ende der Gasleitungsröhre bemerken.

Ich modificirte daher den Versuch in der Art, dass das condensirte Gas beim Eingiessen in Wasser fast gar nicht die Kältemischung verliess. Zu diesem Zwecke leitete ich das Gas in ein trocknes Reagensglas, welches oben in einer Blechbüchse durch eine Tülle, über die ein Kautschuk gezogen war, befestigt wurde. Unten ist die Blechbüchse mit einer durch einen Kautschukpfropfen fest verschliessbaren grossen Oeffnung versehen, durch welche Kochsalz und Eis hineingebracht wird. Büchse und Reagensglas sind so fest mit einander verbunden, dass man beide zusammen umkehren kann, ohne dass etwas von der Frostmischung heraustropft. Damit man nicht Gefahr läuft, während des Ausgiessens des condensirten Gases in ein Glas mit Wasser von einer eintretenden Explosion beschädigt zu werden, ist der eben beschriebene Apparat an eine 4 Fuss lange Holzstange befestigt, durch welche man in den Stand gesetzt wird, in einer so weiten Ent-

fernung das Reagensglas mit der Kältemischung umzukehren und seinen Inhalt in Wasser zu bringen. Der Vortheil dabei ist der, dass die Tropfen auf ihrem ganzen Wege bis in das Wasser kalt gehalten werden, und dass man daher nur sehr wenig durch Verdunstung verliert. Da die Gasleitungsröhre nicht bis auf den Boden des Reagensglases reicht, so kann das freie Cl und der freie O oben entweichen, und nur das condensirte Gas sammelt sich an.

Das Gas selbst wurde wie früher entwickelt und nach Verlauf einer halben Stunde stets die condensirten Tropfen in Wasser gegossen. Ihre Farbe erschien mir bei Gaslicht (ich nahm den Versuch bei Nacht vor) rothbraun, etwa wie Brom, aber durchaus nicht gelb, wie Faraday*) angiebt. Im Wasser sanken sie sofort unter; schüttelte man sie damit, so entstand eine lebhafte Gasentwickelung, die den Stöpsel aus der Flasche schleuderte; in wenigen Augenblicken war das Wasser intensiv orangegelb gefärbt und die Tropfen waren verschwunden. Mitunter explodirten die Tropfen während des Untersinkens im Wasser, wobei dann die Hälfte des in der Flasche enthaltenen Wassers herausgeschleudert wurde; diess war besonders dann der Fall, wenn ich mehrere Tropfen schnell nach einander in Wasser goss. Es ist auch hier wieder zu empfehlen, bei Nacht die Darstellung vorzunehmen wegen der Mischung von 20 Grm. KO,ClO_5 mit 80 Grm. SO_3,HO, die bei Tageslicht sich nicht ohne die furchtbarsten Explosionen anfertigen liess. Eine solche Menge ist aber nöthig, um von mehreren Stadien der Gasentwickelung concentrirte Lösungen zu erhalten, da sehr viel freies Chlor und freier Sauerstoff mit entwickelt werden. Vor der Explosion der flüssigen Unterchlorsäure ist man jedoch durch Abhaltung des Tageslichtes nicht geschützt. Ich habe die Erfahrung gemacht, dass wenige Tropfen bei Nacht mit dem furchtbarsten Knalle explodirten, dabei das Reagensglas zerschmetterten, durch die Frostmischung hindurch

*) *Bullet. de la soc. philom. Avr. 1823.* — Berzel. Jahresber. IV, 56. 1825. — Gilbert, Ann. LXXV, 335.

die Blechbüchse aufrissen und kleine Splitter davon in die entferntesten Enden des Zimmers sendeten. Dabei wurde das Gasleitungsrohr und der Entwickelungskolben in feinen Staub verwandelt und die warme Schwefelsäure mit dem KO, ClO_5 bis an die Decke und an die Thür des Laboratoriums geschleudert; ich selbst wurde an Gesicht und Händen stark verletzt.

Vor Beginn der Analyse musste natürlich dafür gesorgt werden, dass die zu untersuchende wässrige Lösung des condensirten Gases in allen ihren Schichten gleich concentrirt sei. Damit aber beim Durcheinanderschütteln der Flüssigkeit nichts abdunsten könne, wurde die Flasche bis oben an mit Wasser gefüllt, nachdem einige kleine Glasstäbe hineingeworfen, zugestöpselt und nun gehörig bewegt, wobei die Glasstäbe hin- und hergeschleudert wurden, und also die Flüssigkeit überall gleiche Mengen Gas erhielt.

Folgende Resultate erhielt ich aus den Analysen des condensirten Gases.

I. Analyse.

$n=3$; $t_1=29,5$; $t=47,5$; $AgCl=0,2807$.

Also in 100 Grm.:

0,03309 Cl und 0,02850 O, oder
53,73 p.C. Cl und 46,27 p.C. O.

Das entspricht der Formel $ClO_{2,81}$.

II. Analyse.

$n=2$; $t_1=23,3$; $t=47,5$; $AgCl=0,1804$.

Also in 100 Grm.:

0,02126 Cl und 0,01802 O, oder
54,13 p.C. Cl und 45,87 p.C. O.

Das entspricht der Formel $ClO_{2,75}$.

III. Analyse.

1. Stad.: $n=2$; $t_1=31,9$; $t=49,7$. $AgCl=0,1060$.
2. „ $n=2$; $t_1=9,5$; $t=47,5$. $AgCl=0,1032$.

In 100 Grm. also:

1. Stad.: 0,08193 Cl; 0,07084 O.
2. „ 0,02487 Cl; 0,02159 O.

Also in Procenten:

1. Stad.: 53,65 p.C. Cl; 46,35 p.C. O.
2. „ 53,53 p.C. Cl; 46,47 p.C. O.

Das entspricht der Formel:

1. Stad.: $ClO_{3,83}$.
2. „ $ClO_{3,84}$.

IV. Analyse.

1. Stad.: $n=3$; $t_1=34,7$; $t=38,4$. $AgCl=0,0018$.
2. „ $n=4$; $t_1=26,8$; $t=48,9$. $AgCl=0,2832$.
3. „ $n=3$; $t_1=11,1$; $t=48,9$. $AgCl=0,2294$.

In 100 Grm.:

1. Stad.: 0,03701 Cl; 0,03094 O.
2. „ 0,08543 Cl; 0,07330 O.
3. „ 0,08224 Cl; 0,07162 O.

Also in Procenten:

1. Stad.: 54,46 p.C. Cl; 45,54 p.C. O.
2. „ 53,81 p.C. Cl; 46,19 p.C. O.
3. „ 53,48 p.C. Cl; 46,52 p.C. O.

Das entspricht der Formel:

1. Stad.: $ClO_{3,7}$.
2. „ $ClO_{3,8}$.
3. „ $ClO_{3,85}$.

Das Mittel aus den gefundenen Formeln ist $ClO_{3,79}$. Diess kommt der Formel $ClO_{3,8}=Cl_5O_{19}$ sehr nahe, welche der von Millon*) entdeckten Verbindung J_5O_{19} analog wäre. Danach wäre unser Gas aus zwei Theilen Chlorsäure und drei Theilen chloriger Säure zusammengesetzt; denn $Cl_5O_{19}=2ClO_5+3ClO_3$.

Die von Calvert und Davies**) angegebene Methode der Darstellung und Analyse der Unterchlorsäure

---

*) *Ann. de Chim. et de Phys. III. série. XII, 353.*

**) *Chem. Soc. Quaterly Journ. XI, 198.* — Ann. d. Chem. u. Pharm. CX, 344.

bot mir ein Mittel, das von mir gefundene Resultat zu prüfen.

Zu diesem Zwecke wiederholte ich erst die Versuche der beiden genannten Chemiker, indem ich 9 Aeq. krystallisirte Oxalsäure mit 1 Aeq. KO,ClO_5 mischte, im Wasserbade erhitzte und das sich entwickelnde Gas in Wasser leitete. Durch die Lösung des Gases wurde ein Strom SO_2 getrieben, bis sie sich entfärbte, die überschüssige SO_2 schnell ausgekocht und in dem einen Theile die entstandene HCl, in dem anderen die gebildete SO_3 bestimmt. Drei Analysen gaben die Formel: $ClO_{3,98}$, $ClO_{4,06}$ und $ClO_{4,05}$.

Nachdem ich mich so überzeugt, dass das aus Oxalsäure und KO,ClO_5 entwickelte Gas wirklich die Formel ClO_4 besitzt, untersuchte ich seine Zusammensetzung durch Titrirung auf die oben beschriebene Weise, und zwar sammelte ich das Gas in 4 Stadien und machte von jedem Stadium zwei Analysen, eine mit der Jodtitrirung, eine nach der Calvert'schen Methode. Ich erhielt:

	Mit Titrirung.	Mit Calvert's Methode.
im 1. Stad.:	$ClO_{3,21}$.	$ClO_{4,06}$.
„ 2. „	$ClO_{3,82}$.	$ClO_{4,06}$.
„ 3. „	$ClO_{3,81}$.	$ClO_{3,98}$.
„ 4. „	$ClO_{3,43}$.	$ClO_{4,04}$.

Da also bei den Versuchen mit der Titrirung irgend eine Fehlerquelle übersehen worden sein musste, so machte ich noch Analysen des aus SO_3, HO und KO,ClO_5 entwickelten, condensirten Gases mit Hülfe der Calvert'schen Methode. So erhielt ich für das Gas die Formel $ClO_{4,05}$. Bei der Titrirung fand ich jedoch dafür nur $ClO_{3,26}$.

Ich wiederholte den Versuch, jedoch so, dass ich das in zwei Stadien entwickelte, condensirte Gas analysirte.

I. Analyse.

	1. Stad.	2. Stad.
Mit Titrirung:	$ClO_{3,25}$.	$ClO_{3,76}$.
Nach Calvert's Methode:	$ClO_{3,99}$.	$ClO_{4,03}$.

II. Analyse.

	1. Stad.	2. Stad.
Mit Titrirung:	$ClO_{3,48}$.	$ClO_{3,75}$.
Nach Calvert's Methode:	$ClO_{4,02}$.	$ClO_{4,06}$.

Hieraus ging nun deutlich hervor, dass das Gas, in allen Stadien der Entwickelung condensirt, die Zusammensetzung ClO_4 hat, und dass die Jodtitrirung sich für die Analyse dieser Verbindung nicht eigne. Es kam natürlich alles darauf an, die Ursache für letzteren Umstand zu finden. Die Jodtitrirung als solche konnte nicht die wesentlichen Differenzen, die sich in den mitgetheilten Analysen finden, verursachen; es sind so viele Bestimmungen mit derselben zur allgemeinen Zufriedenheit gemacht worden, dass die Schärfe der Reaction keinen Zweifel zulässt.

Nach vielen Versuchen stellte sich endlich heraus, dass eine Spur des Gases im Wasser sich sogar *im Dunkeln* in Chlorsäure und chlorige Säure zersetzt, ein Umstand, den kein früherer Beobachter mitgetheilt. Man kann sich davon sehr leicht überzeugen, wenn man die Lösung der Unterchlorsäure im Dunklen kocht, bis alles Gas daraus entfernt und die Flüssigkeit völlig klar geworden, und wenn man alsdann einen Tropfen Barytwasser zusetzt, so dass die Flüssigkeit gerade alkalisch reagirt. Dampft man nun bis zur Trockne ein und setzt man zu dem Rückstande einen Tropfen Schwefelsäure, so entwickelt sich der Geruch nach Unterchlorsäure; es muss also ClO_5 in der Flüssigkeit gewesen sein, welche sich mit dem Baryt zu BaO,ClO_5 verbunden und mit SO_3,HO benetzt wieder ClO_4 entwickelt hat. Auch unter der Lupe konnte ich keinen Unterschied zwischen dem mehrmals auf einem Uhrglase umkrystallisirten Rückstande und dem krystallisirten BaO,ClO_5 finden. Es ist natürlich, dass, wenn auch nur äusserst wenig Gas sich in ClO_5 und ClO_3 im Wasser zersetzt, alsdann bei der Titrirung ein Mangel an O gefundenen werden muss; denn die ClO_5 scheidet keine ihr äquivalente Menge Jod aus; es kommt also nur die ClO_3 in Betracht. Bei der Chlorbestimmung jedoch schadet die Zersetzung nicht, da alles Cl hier in HCl verwandelt wird,

welche als AgCl sehr leicht zu bestimmen ist. Daher musste ich bei allen Versuchen, das Gas durch Titrirung zu analysiren, zu wenig O finden. Ebensowenig als zur Analyse der ClO_4 eignet sich daher die Jodtitrirung zur Analyse des Gases, welches HCl aus KO,ClO_5 entwickelt, und für welches Millon die Formel Cl_2O_{12}, d. h. $2ClO_5 + ClO_2$, gefunden hat. Denn auch dieses Gas zersetzt sich, wie ich mich überzeugt habe, zum Theil im Wasser in ClO_5 und ClO_2. — Wie wir gesehen haben, ist auch die Titrirung in diesem Falle mit vielen Umständen verknüpft; man muss die Cylinder erst mit KJ- resp. SO_2-Lösung, dann nach Einfüllung der Gaslösung wieder wägen, so dass die Annehmlichkeit, welche sonst die Titrirungen gewähren, dass man des Wägens überhoben ist und in kurzer Zeit die Analyse ausführen kann, hier nicht vorhanden ist.

Bei der von Calvert angegebenen Methode jedoch arbeitet man mit zwei gemessenen Mengen des bereits durch SO_2 zerstörten Gases, bedarf keiner mühsam normirten Titerflüssigkeit, hat nicht mit der Verdunstung zu kämpfen, da erst die völlig in SO_3 und HCl verwandelte Gaslösung gemessen wird, und hat im Ganzen nur zwei Niederschläge zu wägen. Es ist daher diese Methode auch für die Untersuchung anderer Chlorverbindungen ebenso zu empfehlen, wie die leichte und gefahrlose Darstellungsweise, welche Calvert und Davies für die Unterchlorsäure entdeckten. Die Entwickelung des Gases geht sehr ruhig und ohne die geringste Detonation von Statten, nur dauert es längere Zeit, bis man Wasser damit gesättigt hat, da sehr viel freie CO_2 mit übergeht.

Ich kann diesen Auszug nicht schliessen, ohne Herrn Hofrath Bunsen, in dessen Laboratorium ich die Untersuchungen angestellt habe, für die grosse Liberalität, mit welcher mich derselbe im ganzen Verlauf meiner Arbeit durch seinen Rath unterstützte, hierdurch öffentlich meinen innigsten Dank auszusprechen.

V.

Ueber einige Jodverbindungen.

Von

Dr. Hermann Kaemmerer.

Erster Theil.

Ueber die Nitrojodsäure.

Als Millon die Einwirkung der Salpetersäure auf das Jod genauer studirte, machte er die Entdeckung, dass, wenn man fein zertheiltes Jod mit Salpetersäure von weniger als 2 Aeq. Wassergehalt zusammenreibe, es sich zu einem gelben Körper oxydiren lasse, welcher jedoch nicht in einem zur Analyse tauglichen Zustande erhalten werden konnte, da seine Selbstzersetzbarkeit alle dahin abzielende Versuche jenes geschickten Chemikers vereitelte.

Nach der Beschreibung seiner Darstellungsweise sagt er von diesem gelben Körper*): „er sei eine Verbindung von Salpetersäure, Jod und Sauerstoff, in welcher das Verhältniss der zwei letzten Elemente ein anderes ist, als das in der Jodsäure", ohne diese Behauptung zu begründen oder auch nur noch mehr zu präcisiren.

Weiter führt er von dieser Verbindung nur noch an, „dass sie sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit zersetze; so zerfalle sie, mit Wasser in Berührung gebracht, in Salpetersäure, Jodsäure und Jod; dieselbe Zersetzung bewirke die Wärme. Wenn die Zersetzung einige Stunden währe, so sei die Verbindung vollständig in Jodsäure übergegangen".

Berzelius**) nennt diesen gelben Körper einfach „salpetersaures Jodoxyd", unter Jodoxyd die Verbindung JO_4, Millon's Unterjodsäure verstehend.

---

*) *Ann. de Chim. et de Phys. 3. Série. XII, 333.*

**) Jahresbericht, *Bd. XXV, p. 74.*

Darstellung der Verbindung.

Zur Darstellung dieser Verbindung bediente ich mich des käuflichen französischen Jod in absolut trocknem und möglichst fein pulverisirtem Zustande, und einer Salpetersäure, welche ich durch Destillation gew. rauchender Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure gewonnen hatte, und beobachtete dabei die von Millon angegebenen Cautelen auf das Genaueste.

Bemerkenswerth ist bei der Darstellung die Volumvergrösserung, welche das Jod erleidet, und die nicht minder auffallende Volumabnahme der Salpetersäure, besonders wichtig aber, dass die Salpetersäure, welche, nachdem sie völlig wirkungslos geworden war, eine hellgelbe Farbe besass, nur noch *weisse* Dämpfe von Salpetersäure, aber keine rothen von niederen Stickstoffoxydationsstufen herrührenden mehr ausstiess, während man bei der Oxydation des Jods mittelst Salpetersäure in der Wärme immer *rothe* rauchende Salpetersäure als Destillat erhält.

Die gelbliche Färbung der völlig wirkungslos gewordenen Salpetersäure rührte von der kleinen Menge Jod her, welche sie während des Zusammenreibens mit diesem aufgelöst hatte.

Auf eine neue, die Darstellung des Salpetersäuremonohydrates ersparende Art erhält man dieselbe Verbindung, wenn man Jod mit einem Gemische aus gleichen Theilen gewöhnlicher rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure zusammen reibt und dabei ganz so wie bei Anwendung von Salpetersäuremonohydrat verfährt.

Diese Art der Darstellung liess mir die theoretischen Ansichten, welche sich Millon und Berzelius über die Natur dieser Verbindungen gemacht hatten, sehr zweifelhaft erscheinen, denn es war nicht einleuchtend, wie sich inmitten eines Mediums überschüssiger Schwefelsäure das salpetersaure Salz einer Verbindung bilden solle, welche

gerade zur Schwefelsäure einen hohen Grad von Verwandtschaft äussert*).

Mit rother rauchender Salpetersäure, welche ich durch länger fortgesetztes Einleiten von Stickoxydgas in Salpetersäuremonohydrat dargestellt hatte, lässt sich, selbst wenn man sie mit ihrem mehrfachen Volum concentrirter Schwefelsäure mischt, das Jod nicht in die gelbe Verbindung überführen, ein Resultat, welches ganz mit den Bemerkungen übereinstimmt, die ich über die Oxydation des Jods mittelst rauchender Salpetersäure gemacht habe**).

Als ich die Substanz, ganz in der Weise wie es schon von Millon geschehen und beschrieben worden ist, auf einem Ziegelsteine unter einer Glocke über Kalk zu trocknen versuchte, und nach ihrer vollständigen Zersetzung die Glocke langsam aufhob, färbte sich die in derselben abgesperrt gewesene Luft rothbraun, ein Beweis, dass bei der vorausgegangenen Zersetzung *Stickoxydgas* frei ward. Diese Beobachtung, welche Millon in seiner Abhandlung nirgends erwähnt, verdient, wie ich in der Folge zeigen werde, die grösste Aufmerksamkeit.

Da sich die Substanz auf diese Weise nicht unzersetzt trocknen liess, versuchte ich es, durch einen absolut trocknen Luftstrom die anhängende Salpetersäure davon zu entfernen. Allein ich erhielt als Resultat dieses Versuches nur ein Gemenge von JO_5 und JO_4; Jod war dabei keines ausgeschieden, oder es waren die kleinen Mengen desselben dampfförmig von dem Luftstrome mit fortgerissen worden.

Auch mit Hülfe eines absolut trocknen Kohlensäurestromes konnte ich meinen Zweck nicht erreichen; die Substanz zerfiel inmitten desselben in JO_4 und NO_2. Der ersteren waren Spuren von JO_5 beigemengt, welche durch die fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure auf die Verbindung entstanden sein mussten.

Nachdem auch dieser Versuch, die gelbe Verbindung

---

*) Vergleiche in der citirten Abhandlung Millon's die Angaben über die Verbindungen der S mit J und die Darstellung von J aus denselben.

**) Dies. Journ. LXXIX, 94.

von der anhängenden Salpetersäure zu befreien, ohne günstiges Resultat geblieben war, gab ich diese Absicht überhaupt auf, und wandte mich dem Studium ihrer Reactionen, von welchen ich unten die wichtigsten mittheilen will, zu, um vielleicht aus diesen Aufklärung über Zusammensetzung und Natur des räthselhaften Körpers zu erhalten.

Die Zersetzungen, welche die Verbindung erleidet.

Verdünnte wässrige, alkalische und Säure-Lösungen zersetzen die Verbindung ebenso wie Wasser; Salzsäure löst sie unter Entwickelung von Chlorgas zu Chlorjod.

Mit absolutem Alkohol, Aether und Essigäther kann man die Substanz nicht zusammenbringen, da sie auf diese Körper so heftig oxydirend einwirkt, dass sie, wenn man selbst verhältnissmässig nur geringe Mengen der Verbindung damit in Berührung bringt, oft unter Feuererscheinung und Entwickelung dichter Wolken von Joddämpfen verbrennen.

Lässt man die Verbindung für sich an der Luft stehen, so zersetzt sie sich, wenn die Temperatur eine mittlere ist, sehr bald und zwar zuletzt in J, $\ddot{J}$ und $\ddot{N}$; war die Temperatur hingegen eine sehr niedrige und dabei trocken, so fand ich die Substanz oft nach 20 Stunden noch unverändert.

Am interessantesten ist ihr Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure; diese löst nämlich die Verbindung langsam aber vollständig und ohne sie zu zersetzen auf. Aus einer solchen Lösung fällt die Substanz zuweilen wieder von selbst aus, besonders leicht aber dann, wenn man die Gefässwände mit einem Glasstabe stark reibt, oder wenn man rauchende Salpetersäure zugiesst.

Erhitzt man die schwefelsaure Lösung bis zum Sieden, so entweicht eine bedeutende Menge Stickoxydgas, selbst dann, wenn die Substanz, um die ihr anhängende $\ddot{N}$ zu entfernen, vor ihrer Lösung wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure war gewaschen worden. Hat man *die Lösung so lange* im Sieden erhalten, bis kein Stick-

oxydgas mehr entweicht, so fällt nach ihrem Erkalten auf Zusatz von $\ddot{\ddot{N}}$ die gelbe Verbindung nicht mehr aus, wie auch durch Reiben mit dem Glasstabe an den Gefässwänden nun keine Ausscheidung mehr hervorgerufen werden kann, ein Beweis, dass die Verbindung zersetzt worden ist.

Die Zusammensetzung der Verbindung, wie sie aus ihrer Darstellung und ihren Zersetzungen hervorgeht.

Ich habe schon bei Mittheilung einer neuen Darstellungsweise der Verbindung darauf aufmerksam gemacht, wie wenig wahrscheinlich darnach die von Millon und von Berzelius angenommene Zusammensetzung derselben sei. Zur Unmöglichkeit ward diese vollends, als ich gefunden hatte, dass die Verbindung von anhängender Salpetersäure durch oft wiederholtes Auswaschen mit concentrirter Schwefelsäure befreit, in concentrirter Schwefelsäure gelöst und durch Kochen mit derselben zersetzt werden könne, ohne dass bei dieser Zersetzung *Salpetersäure* frei würde. Das Entweichen von Stickoxydgas bei derselben machte es mir, im Zusammenhalte mit der Aehnlichkeit der Eigenschaften des gelben Körpers mit denen anderer Stickoxydverbindungen, besonders solcher, in welchen das Stickoxyd den Sauerstoff vertritt, vielmehr wahrscheinlich, er möchte eine Verbindung von JO_4 mit NO_2 oder eine *Nitrojodsäure* sein, eine Jodsäure, worin ein Atom Sauerstoff durch ein Atom Stickoxyd vertreten sei.

Wirklich ist die Zersetzung unserer Verbindung durch $\ddot{\ddot{S}}$ derjenigen analog, welche die Nitroschwefelsäure von Pelouze $S\overset{O_2}{\underset{NO_2}{}}$ durch Säuren erleidet*). Diese entsteht nämlich aus $\ddot{S}$ und $\ddot{\ddot{N}}$ durch directe Vereinigung, und zerfällt mit Säuren zusammengebracht in $\dot{N}$ und $\ddot{\ddot{S}}$, indem sich die $\ddot{S}$ im Entstehungsmomente auf Kosten eines Atomes Sauerstoff des $\ddot{N}$ zu $\ddot{\ddot{S}}$ oxydirt. Man sieht, dass diese

*) Ueber diese siehe *Ann. de Chim. et de Phys. T. LX*, 151 ff.

Zersetzung eine der gelben Jodverbindung sehr ähnliche ist, wenn man sich an der Stelle der S, welche in hohem Grade das Bestreben sich zu S zu oxydiren eigen hat, die Verbindung JO_4 denkt, zu welcher auch die zersetzende S ein grosses Vereinigungsbestreben besitzt.

Wie den Salzen der Nitroschwefelsäure die Selbstzersetzbarkeit und das augenblickliche Zerfallen ihrer Bestandtheile bei der Berührung mit Wasser eigen ist, so auch der gelben Jodverbindung; wie jene nur in stark alkalischen Lösungen unzersetzt erhalten werden können, so kann die Nitrojodsäure nur in concentrirter Schwefelsäure gelöst, vor rascher Selbstzersetzung geschützt werden. Auch ist des gleichen Verhaltens bei höheren und niederen Temperaturen als Moment ihrer Analogie zu gedenken.

Sieht man die gelbe Verbindung wirklich als eine Nitrojodsäure an, wofür ausser den eben angeführten Gründen die Art ihrer Darstellung und alle bei derselben beobachteten Erscheinungen sprechen, so lassen sich ihre Eigenschaften eben so leicht erklären wie ihre Zersetzungen begreifen und durch einfache Formeln ausdrücken.

Die Thatsache, dass die Salpetersäure durch ihre Einwirkung auf das Jod frei von den durch dessen Oxydation entstehenden niederen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs wird, scheint mir Beweis genug, dass diese in irgend einer Form in die Verbindung eingegangen sein müssen, wenn es mir auch nicht geglückt wäre, N direct aus derselben abzuscheiden.

Bei der Berührung mit Wasser oxydirt sich zunächst das N zu N, wodurch Jod frei wird:

$$JO_4(NO_2) = J + NO_5 + O.$$

Das freiwerdende Sauerstoffatom aber oxydirt ein zweites Atom J zu J nach der Formel:

$$JO_4(NO_2) + O = JO_5 + NO_2.$$

Die folgende Formel drückt das Endresultat dieser Zersetzung aus:

$$5JO_4(NO_2) = 4J + JO_5 + 5NO_5.$$

Wollte man nun die gelbe Verbindung als salpetersaures Salz, wie Berzelius, betrachtend, diese Zersetzung erklären, so wäre es unmöglich, sich von der gleichzeitigen Entstehung von J und $\ddot{\ddot{\text{J}}}$ Rechenschaft zu geben.

Die Selbstzersetzung der Verbindung unter der Glocke lässt nur bei Annahme der Formel $JO_4(NO_2)$ eine genügende Erklärung zu. Es entwickelt sich, wie aus jenem Versuche hervorgeht, durch Selbstzersetzung $\ddot{\text{N}}$, welches, nachdem es den Sauerstoffvorrath der in der Glocke abgesperrten Luft aufgezehrt hat, sich auf Kosten der $\ddot{\ddot{\text{J}}}$ oxydirt und dadurch Jod in Freiheit setzt, in dieser Weise eine fast vollständige Zersetzung bedingend, welche erklärt, warum die Ausbeute an $\ddot{\ddot{\text{J}}}$ bei dieser Art ihrer Darstellung so unverhältnissmässig gering ist. Der Jodsäuregehalt des auf dem Ziegelsteine bleibenden Rückstandes findet in der fortgesetzten Einwirkung der noch anhängenden und der durch die Oxydation des $\ddot{\text{N}}$ wieder erzeugten $\ddot{\ddot{\text{N}}}$ seine Erklärung.

Endlich erinnere ich noch an das Zerfallen der Verbindung im Kohlensäurestrome in $\ddot{\ddot{\text{J}}}$ und $\ddot{\text{N}}$, eine Thatsache, deren Kenntniss allein schon zu der Annahme der Formel $JO_4(NO_2)$ zwingen würde.

Ich glaubte, nachdem ich auf diese Weise zur Kenntniss ihrer Zusammensetzung gelangt war, das Studium dieser Verbindung beschliessen zu dürfen, weil damit das theoretische Interesse, welches sie darbot, ziemlich erschöpft war.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen hatte ich einige Male, wie angegeben, als Zersetzungsproduct der Nitrojodsäure die von Millon entdeckte und beschriebene Unterjodsäure JO_4, jedoch nur in so kleinen Mengen und auf so mühsame Art erhalten, dass ich versuchte, sie auf einfacherem Wege zu gewinnen, und in dieser Absicht zuerst die Einwirkung der $\ddot{\ddot{\text{S}}}$ auf $\ddot{\ddot{\text{J}}}$ studirte, wodurch ich zur Entdeckung zweier neuer Verbindungen eines *Schwefeljodsäureanhydrids* von der Formel $5JO_5 + SO_3$ und einer

Jodsauerstoffverbindung von der Formel J_2O_{12} gelangte, deren genauere Untersuchung mich davon abhielt, meine erste Absicht weiter zu verfolgen.

Zweiter Theil.

Das Verhalten der schwefligen Säure zu Jodsäure.

Leitet man in wässrige Jodsäurelösung schweflige Säure, so wird, wie schon Gay-Lussac in seiner classischen Arbeit über das Jod angegeben hat, die $\ddot{\ddot{J}}$ unter Ausscheidung von Jod reducirt, welches ein Ueberschuss von schwefliger Säure in Jodwasserstoffsäure unter Wasserzersetzung überführt, während die schweflige Säure selbst dadurch zu $\ddot{\ddot{S}}$ oxydirt wird.

$$JO_5 + 5SO_2 = J + 5SO_3$$
$$J + SO_2 + HO = JH + SO_3.$$

Eine andere Reaction der $\ddot{\ddot{S}}$ auf $\ddot{\ddot{J}}$ war bis jetzt nicht bekannt geworden.

Leitet man in eine Lösung von $\ddot{\ddot{J}}$ in verdünnter Schwefelsäure $\ddot{\ddot{S}}$, so tritt dieselbe Zersetzung wie in der wässrigen Lösung der $\ddot{\ddot{J}}$ ein; auch pulverisirte wasserfreie $\ddot{\ddot{J}}$ wird bei gewöhnlicher Temperatur von trockner $\ddot{\ddot{S}}$ allmählich einfach zu Jod und $\ddot{\ddot{S}}$ zersetzt, während die gesättigte Lösung von wasserfreier $\ddot{\ddot{J}}$ in concentrirter Schwefelsäure weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° von trockner $\ddot{\ddot{S}}$ eine Zersetzung erleidet, eine Erscheinung, welche in der Annahme einer contactähnlichen Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf die $\ddot{\ddot{J}}$ ihre Erklärung findet.

Wenn man hingegen auf wasserfreie, feinpulverisirte Jodsäure, welcher durch ein untergestelltes Wasserbad die Temperatur von 100° C. ertheilt wird, längere Zeit hindurch absolut trockne schweflige Säure einwirken lässt, so treten in verschiedenen Stadien folgende Reactionen ein:

Erst nachdem die Einwirkung der S̈ eine viertel bis eine halbe Stunde gewährt hat, tritt eine Zersetzung ein und es wird eine geringe Menge Jod frei, welches aus der Abzugsröhre des schwefligsauren Gases mit diesem entweicht. Unmittelbar auf dieses erste Auftreten von freiem Jod nimmt *plötzlich* die J̈ eine schöne hellgelbe Färbung durch ihre ganze Masse hindurch an, und ist nun in eine neue Verbindung von der Formel $5JO_5 + SO_3$ übergegangen, welche man rasch in vollkommen trockne, dicht schliessende Gläschen füllen muss, weil sie sich an der Luft mit grosser Schnelligkeit unter Ausscheidung von Jod zersetzt.

Lässt man die S̈ noch weiter einwirken, so tritt jetzt eine rasche Zersetzung ein; öfteres Umschütteln der J̈ ist nothwendig, um die Gleichförmigkeit derselben durch die ganze Masse zu bewirken und den Process zu beschleunigen. Es wird jetzt viel Jod ausgeschieden, die Masse ballt sich zu Klümpchen zusammen und haftet den Gefässwänden an. Nimmt man sie nach dem Eintritte dieser Phänomene hinweg und bringt sie in einer Schale unter eine Glasglocke über Wasser, so kann man sie nach Verlauf eines Tages zur Entfernung des beigemengten Jods und des grössten Theils der S̈ mit Alkohol und mit Wasser auswaschen. Als Rückstand bleibt die neue Jodsauerstoffverbindung J_2O_{12}, noch von wenigen Procenten anhängender S̈ verunreinigt, welche man, ohne eine grosse Einbusse an Substanz zu erleiden nicht entfernen kann.

Ehe ich zur Beschreibung der beiden neuen Verbindungen übergehe, erlaube ich mir noch die Versuche mitzutheilen, welche ich über die reducirende Einwirkung des N̈ auf J̈ in ähnlicher Absicht wie die soeben mitgetheilten angestellt habe.

Das Verhalten des Stickoxydgases zur Jodsäure.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird die J̈ von N̈ nur in wässriger Lösung reducirt, dagegen ist dieses ohne Einwirkung auf die wasserfreie Säure und deren Lösung

in concentrirter $\ddot{\dot{S}}$. Bei 100° wird die letztere sehr langsam, die wasserfreie Säure aber gar nicht zersetzt.

Das Schwefel-Jodsäureanhydrid, $5JO_3 + SO_3$.

Diese Verbindung, deren Darstellung bereits mitgetheilt worden ist, besitzt eine schöne hellgelbe Farbe, ist krystallinisch körnig und besonders durch die Eigenschaft, sich in Berührung mit Wasser unter Ausscheidung von Jod zu zersetzen, merkwürdig, denn diese lässt sich nur erklären, wenn man annimmt, die Verbindung zerfalle so rasch in ihre näheren Bestandtheile, dass auch Moleküle der Jodsäure, eines ohnehin leicht spaltbaren Körpers dadurch in die Bewegung der Atome mit hineingerissen werden. Dieselbe Zersetzung, welche die Verbindung, wie es scheint, mit den von Millon beschriebenen wasserhaltigen Verbindungen der $\ddot{\dot{J}}$ mit der $\ddot{\dot{S}}$.

$$3\ddot{\dot{S}},\dot{H} + \ddot{\dot{J}},\dot{H} \text{ und}$$
$$3(\ddot{\dot{S}},3\dot{H}) + \ddot{\dot{J}},\dot{H}$$

gemein hat*), tritt ferner, wie ich schon bei der Beschreibung der Darstellung angegeben habe, sehr bald an der Luft durch Wasseraufnahme aus derselben, und sogleich bei der Berührung der wässrigen Lösungen oder Alkalien ein.

In absolutem Alkohol und in Aether zerfällt die Verbindung einfach in ihre näheren Bestandtheile, in $\ddot{\dot{J}}$ und $\ddot{\dot{S}}$ und mit alkoholischer Kalilösung giebt sie jodsaures und schwefelsaures Kali. Concentrirte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf sie ein; Salzsäure löst sie unter Entwickelung von Chlor zu Chlorjod, wie die Jodsäure.

Ihre Zusammensetzung wurde durch zwei Analysen mit von verschiedenen Darstellungen herrührender Substanz ermittelt.

---

*) Nach Millon zersetzen sie sich in Berührung mit Wasser oder wasserhaltiger Luft augenblicklich, ohne dass er angiebt, ob *sich dabei* Jod ausscheide. S. die mehrfach citirte Arbeit von Millon.

Den Schwefelsäuregehalt suchte ich zuerst durch Auflösen gewogener Mengen der Substanz in Salzsäure, Auskochen und Fällen der S̈ mittelst salpetersauren Baryts zu bestimmen, allein die auf solche Weise ausgeführten Versuche stimmten desshalb nicht überein, weil sich ein Theil des Chlorjods wieder zu Jodsäure umsetzt und jodsaurer Baryt mit dem schwefelsauren niederfällt, welcher sich dann selbst durch Auswaschen mit heisser Salzsäure nur unvollständig entfernen lässt.

Indessen ward ich des Chlorjods dadurch ledig, dass ich in die salzsaure Lösung Eisendraht brachte und gelinde erwärmte. Der Wasserstoff bindet dann im Entstehungsmomente alles Jod und Chlor zu Jod- und Chlorwasserstoffsäure.

0,9655 Substanz gaben 0,1289 ḂaS̈ oder 4,5803 p.C. S̈.

1,0340 Substanz gaben 0,1379 ḂaS̈ oder 4,5801 p.C. S̈.

Zur Jod- und Sauerstoffbestimmung ward eine andere Portion Substanz in ganz frisch bereiteter verdünnter wässriger schwefliger Säure gelöst, dabei jeder Ueberschuss sorgfältig vermieden, zur Entfernung eines solchen aber die Lösung bis zu einem kleinen Volumen sogleich über freiem Feuer eingedampft, in ein Tropfkölbchen gebracht und aus diesem gewogene Mengen auf ihren Jodgehalt mit einer Silberlösung von bekanntem Gehalte, welche sich in einem zweiten Tropfkölbchen befand, titrirt, das erhaltene Jodsilber aber der Controle wegen auch noch gewogen und aus dem silberfreien Filtrate die Schwefelsäure, welche dem Gehalte an (Jod + Sauerstoff + Schwefelsäure) äquivalent sein musste, bestimmt. Durch Abzug des schon bekannten procentischen Schwefelsäuregehaltes von der zuletzt gefundenen auf 100 Theile berechneten Schwefelsäuremenge ward die dem (Jod- + Sauerstoffgehalte) äquivalente Menge S̈ ermittelt. Aus dem bekannten procentischen Jodgehalte endlich konnte die demselben äquivalente Menge S̈ berechnet, von der dem Jod- + Sauerstoffgehalt entsprechenden subtrahirt und dadurch die

dem Sauerstoffgehalte allein äquivalente Menge $\ddot{S}$ ermittelt werden.

I. 0,8375 Substanz gaben:

1,1167 JAg

3,4832 $\dot{B}a\ddot{S}$.

II. 1,8789 Substanz gaben:

2,5137 JAg

7,6970 $\dot{B}a\ddot{S}$.

Resultate.

Berechnet.	Gefunden.			
In Procenten.	In Procenten.		In Aequivalenten.	
	I.	II.	I.	II.
72,57	72,0848	72,32	J_5	J_5
22,86	23,0310	22,56	$O_{25,30}$	$O_{24,96}$
4,57	4,5803	4,5801	$\ddot{S}_{1,00}$	$\ddot{S}_{1,00}$
100,00	99,6961	99,4601		

Formel: $5JO_5 + SO_3$.

Die neue Jodsauerstoffverbindung, J_3O_{13}.

Die Darstellung dieser Verbindung aus ihrer Verbindung mit Schwefelsäure durch die zersetzende Einwirkung feuchter Luft ist bereits beschrieben worden. Die Zusammensetzung dieser ihrer Schwefelsäureverbindung konnte desshalb nicht ermittelt werden, weil diese sich nicht von dem beigemengten Jod befreien lässt, ohne zersetzt zu werden, denn in Berührung mit absolutem Alkohol oder Aether zerfällt sie sogleich, wie durch die Einwirkung feuchter Luft allmählich in $\ddot{S}$ und die neue Verbindung J_3O_{13}.

Diese ist ein braungelbes Pulver, welches sich an der Luft nicht verändert, aber immer etwas Wasser aus derselben aufnimmt. Sie wird von verdünnter $\ddot{\ddot{N}}$ unter Ausscheidung von Jod gelöst, von rauchender zu $\ddot{\ddot{J}}$ oxydirt. Wasser zersetzt sie bei gewöhnlicher Temperatur langsam,

bei 100° aber rasch unter Bildung von J und $\ddot{\text{J}}$; ebenso zerfällt sie, wenn sie für sich auf 100° erhitzt wird:

$$5J_2O_{12} = 13JO_5 + 2J.$$

Wässrige Lösungen der Alkalien zersetzen sie, indem sich jodsaures Alkali bildet und Jod frei wird, alkoholische wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Verbindung ein, wodurch sie sich wesentlich von den Jodsauerstoffverbindungen JO_4 und J_5O_{19}, mit welchen sie ausserdem die grösste Aehnlichkeit zeigt, unterscheidet, denn diese geben mit alkoholischer Kalilösung schön ziegelroth gefärbte, leicht zersetzbare Salze. Absoluter Alkohol, Aether, Essigäther und Schwefelkohlenstoff äussern weder bei gewöhnlicher Temperatur noch in der Siedhitze irgend eine Wirkung auf die Verbindung.

Zusammensetzung.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde mittelst der volumetrischen Methode von Bunsen auf folgende Weise ermittelt:

Die auf einem Uhrglase gewogene, vorher im Vacuo getrocknete Substanz wurde in ein Becherglas gespült, in der Spülflüssigkeit eine gehörige Menge Jodkalium aufgelöst und dann einige Tropfen Salzsäure zugegossen, um die Substanz unter Bildung von Chlor und Chlorjod zu lösen, welche im Entstehungsmomente dem Jod- + Sauerstoffgehalte äquivalente Mengen Jod aus dem Jodkalium in Freiheit setzten, welches wie gewöhnlich mittelst schwefliger Säurelösung titrirt wurde.

Zur Bestimmung des Jodgehaltes wurde eine gewogene Menge der Substanz in wässriger schwefliger Säure gelöst, die dadurch entstandene JH mittelst $\dot{\text{Ag}}\ddot{\text{N}}$lösung gefällt und der Niederschlag zur Zerstörung etwa mit dem JAg niedergefallenen schwefligsauren Silberoxydes nach Zusatz von $\ddot{\text{N}}$ gekocht.

Aus diesen beiden Bestimmungen, welche nur einen sehr geringen Zeitaufwand erfordern und gestatten, mit sehr kleinen Mengen zu arbeiten, ebenso die besondere

Bestimmung der die Substanz verunreinigenden Schwefelsäure unnöthig machen, konnte mit Hülfe der folgenden Gleichungen die atomistische Zusammensetzung unmittelbar berechnet werden.

A bedeute das Gewicht der Substanz, auf welches beide Bestimmungen berechnet sind,

B das daraus erhaltene JAg,

i die durch Titrirung bestimmte, dem Jod- + Sauerstoffgehalte äquivalente Jodmenge,

x den gesuchten Jodgehalt,

y den gesuchten Sauerstoffgehalt,

so gelten folgende Proportionen:

$$1)\quad (J+Ag):J=B:x.\quad \text{Daraus}$$

$$\text{I.}\quad x=B\frac{J}{(J+Ag}$$

$$2)\quad O:J=y:(i-x).$$

$$\text{II.}\quad y=\frac{O}{J}\left(i-B\frac{J}{(J+Ag)}\right).$$

Setzt man die Verhältnisszahlen

$$\frac{J}{J+Ag}=\beta,$$

$$\frac{O}{J}=\alpha,$$

so nehmen die Gleichungen I. und II. die folgende einfache Gestalt an:

$$\text{I.}\quad x=B\beta.$$

$$\text{II.}\quad y=\alpha(i-B\beta).$$

Bedeutet ferner

A_1 die Menge Substanz, welche gerade 1 Aeq. Jod enthält,

y_1 die Menge Sauerstoff, welche in A_1-Substanz enthalten ist, und

ε die Anzahl der Aeq. Sauerstoff, welche auf 1 Aeq. Jod in der Verbindung enthalten sind,

so findet man dieses Verhältniss der Aequivalente aus den nachstehenden Gleichungen:

$$3)\quad x:A=J:A_1$$

$$\text{III.}\quad A_1=\frac{A(J+Ag)}{B}$$

$$4)\ A : y = \frac{A(J + Ag)}{B} : y_1$$

$$IV.\ y_1 = \frac{y}{B}(J + Ag)$$

$$= O\left(\frac{iB}{\alpha} - 1\right)$$

$$V.\ \varepsilon = \frac{y_1}{O} = \frac{iB}{\alpha} - 1.$$

Der Titer der Jodlösung ward mittelst reinen Jods nach der bekannten Gleichung

$$\alpha = \frac{a}{nt - t_1}$$

ermittelt, in welcher

a die Gewichtsmenge des zum Versuche dienenden Jods,

n die Anzahl der zugesetzten Cylinder der S̈lösung.

t_1 die Zahl der Bürettengrade der Jodlösung, welche zur Zerstörung der überschüssig zugesetzten S̈ dienten,

t die Anzahl der Bürettengrade, welche 10 Cylinder der S̈-Lösung zur Zerstörung nöthig hatten,

bedeutet.

Zwei Versuche gaben folgende Zahlen:

	I.	II.
a =	0,3094	0,4071
n =	2	2
t_1 =	28	8,7
t =	43	42,5
α =	0,005334	0,005335

Mittelwerth von α = 0,005335.

Das Gewicht i einer titrirten Jodmenge findet man aus derselben Gleichung:

$$i = \alpha(nt - t_1).$$

Erste Bestimmung.

0,3572 Substanz gaben 0,49793 JAg.

Titrirung: A = 0,1028
n = 2
t_1 = 11,6
t = 44,5
i = 0,4129290

Formel: $J_2O_{12,03}$.

Zweite Bestimmung.

Titrirung: A = 0,2843
n = 5
t = 43,9
t_1 = 3,5
i = 1,152360
Formel: $J_2O_{13,03}$.

Dritte Bestimmung.

0,6812 Substanz gaben 0,9487 JAg.
Titrirung: A = 0,1419
n = 3
t_1 = 14,1
t = 42,5
i = 0,6050
Formel = $J_2O_{12,99}$.

Um mich von der Richtigkeit meiner Titrirungen zu überzeugen, führte ich noch eine Sauerstoffbestimmung nach der Methode von Calvert und eine Schwefelsäurebestimmung in derselben Weise aus, wie ich sie bei der Analyse der Verbindung $5\ddot{\dot{J}} + \ddot{S}$ beschrieben habe.

0,4677 Substanz gaben bei der Lösung in schwefliger Säure 1,7749 $\dot{Ba}\ddot{S}$, welche Menge dem Gehalte an Jod + Sauerstoff + Schwefelsäure äquivalent sein musste.

0,1193 Substanz gaben 0,0096 $\dot{Ba}\ddot{S}$, welche äquivalent dem Schwefelsäuregehalte sind. Hieraus berechnet sich für 0,4677 Substanz 0,0376355 $\dot{Ba}\ddot{S}$.

0,6812 Substanz gaben 0,9487 JAg. Diese Menge entspricht für 0,46777 Substanz 0,3235 $\dot{Ba}\ddot{S}$.

Das Aequivalentenverhältniss von Jod und Sauerstoff findet sich hieraus =

0,3235 : 1,4514,

und dieses entspricht der Formel $J_2O_{13,11}$.

Diese Bestimmung wäre wohl genauer ausgefallen, wenn ich grössere Mengen der Substanz behufs der $\ddot{S}$-Bestimmung zur Verfügung gehabt hätte, allein sie bestätigt, gerade so wie sie ist, alle Vorzüge der volumetrischen Methode, welche bei Anwendung auch sehr kleiner Mengen Materials noch die schärfsten Resultate liefert.

Am Schlusse seiner Arbeit über die beiden Verbindungen JO_4 und J_5O_{19} macht Millon darauf aufmerksam wie sich alle Jodsauerstoffverbindungen als aus der Ueberjodsäure, JO_7, abgeleitet betrachten liessen, wenn man annehme, dass durch Substitution eines Atomes Sauerstoff durch ein Atom Jod in die Ueberjodsäure die hypothetische Verbindung

$$2JO_3 = J\overset{O_6}{}_{J}$$

entstehe. Es wäre alsdann

die Jodsäure	$2JO_5 = JO_7 + JO_3$,
die Unterjodsäure	$4JO_4 = JO_7 + 3JO_3$,
die Jodunterjodsäure	$J_5O_{19} = JO_7 + 4JO_3$.

Ohne nun Millon in der Substitution eines Atomes Jod für ein Atom Sauerstoff in die Ueberjodsäure und in seiner inconsequenten Schreibweise JO_3 der hypothetischen Verbindung J_2O_6 oder $J\overset{O_6}{}_{J}$ folgen zu wollen, oder auch nur alle Jodsauerstoffverbindungen ausser der Ueberjodsäure ohne Ausnahme als Doppelverbindungen zu betrachten, muss ich doch bemerken, dass wenn man die hypothetische Verbindung JO_3 in die rationellen Formeln der Jodsauerstoffverbindungen einführt, die neue Verbindung die zweite bis jetzt unausgefüllte Stelle in der Millon'schen Reihe einnimmt:

$$J_3O_{13} = JO_7 + 2JO_3.$$

Der analogen von Millon entdeckten Verbindung Cl_3O_{13}, welche mit Alkalien zusammengebracht auf 2 Aeq. chlorsaures Salz 1 Aeq. chlorigsaures bildet, wird desshalb mit Recht die Formel $ClO_3 + 2ClO_5$ gegeben. Aus dem-

selben Grunde betrachtet man die Verbindung P_3O_{13} als zweifach-phosphorsaure phosphorige Säure. Allein es berechtigen uns diese beiden Analogien nicht, vorerst eine ähnliche Zusammensetzung ($JO_3 + 2JO_5$) für unsere Verbindung anzunehmen.

Die grösste Wahrscheinlichkeit hat die Formel $JO_5 + 2JO_4$ für sich, weil JO_5 und JO_4 wirklich existirende Verbindungen sind, welche sich mit $\ddot{\dot{S}}$ zusammen verbinden können, wie die beiden von Millon beschriebenen Körper,

$$4\ddot{\dot{J}} + \ddot{\dot{J}} + \ddot{\dot{S}}, \dot{H} \text{ und}$$
$$2\ddot{\dot{J}} + \ddot{\dot{J}} + \ddot{\dot{S}}, \dot{H},$$

beweisen*).

Was nun endlich den Namen dieser neuen Verbindung betrifft, so wird sich dieser vornehmlich nach der rationellen Formel, welche man ihr beilegt, richten; da aber eine solche noch nicht gut zu begründen ist, erlaube ich mir für die drei Jodsauerstoffverbindungen JO_4, J_3O_{13} und J_5O_{19} eine der von Berzelius den Schwefelsauerstoffverbindungen gegebenen analoge Nomenclatur vorzuschlagen und die von Millon sehr unpassend gewählten Namen: „Unterjodsäure" und „Jodunterjodsäure" (*acide hypojodique* und *acide soushypojodique*), sowie die wenig bezeichnenden von Berzelius**) „Jodoxyd" und „Doppeljodoxyd" durch die folgenden zu ersetzen:

Monojodoxyd, JO_4.
Trijodoxyd, J_3O_{13}.
Pentajodoxyd, J_5O_{19}.

*) Millon a. a. O.
**) S. Jahresbericht, XXV, 79.

Dritter Theil.

Das Vierfach-Chlorjod, JCl_4.

Aus dem flüssigen Einfach-Chlorjod, wenn es in hermetisch verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird, scheiden sich zuweilen rothe Krystalle, wohlausgebildete kleine Oktaëder aus, welche man bisher für eine allotropische Modification desselben hielt.

Die Krystalle, welche zu meiner Untersuchung dienten, hatten sich in Einfach-Chlorjod gebildet, welches seit ungefähr 6 Jahren in der Präparatensammlung des academischen Laboratoriums in Heidelberg aufbewahrt, und von Herrn Hofrath Bunsen gelegentlich bei seiner Untersuchung über den Jodsticksoff dargestellt und analysirt worden war*).

Meine Analyse ergab, dass diese Krystalle nicht allotropisches Einfach-Chlorjod sind, sondern eine bis jetzt unbekannte Chlorjodverbindung von der Formel JCl_4; sie entstehen, indem aus 4 Molekülen JCl drei Atome Jod ausscheiden, und in dem übrigen Chlorjod, der Mutterlauge, gelöst werden:

$$4JCl = JCl_4 + 3J.$$

Die Eigenschaft der Krystalle, äusserst begierig Wasser aus der Luft anzuziehen und in Folge dessen schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch zu zerfliessen, machte es nothwendig, sie in zugeschmolzenen Röhrchen zu wiegen, wesshalb sie aus dem Gefässe, worin sie sich befanden, auf getrocknetes Filtrirpapier gebracht, rasch durch Pressen zwischen diesem von der anhängenden Mutterlauge befreit und in kleinen Portionen in sorgfältig getrocknete und gewogene Glasröhrchen vertheilt wurden, worauf diese, nachdem sie zugeschmolzen worden waren, wieder gewogen werden konnten.

*) Dies. Journ. LVIII, 248.

Die Analyse selbst ward in folgender Weise ausgeführt.

Die Glasröhrchen wurden nach dem Oeffnen durch einen Feilstrich rasch in ein Wasser enthaltendes Becherglas geworfen, in die erhaltene Lösung sogleich ein Strom schwefliger Säure geleitet, bis die gelbliche Färbung, welche die Flüssigkeit durch frei gewordenes Jod angenommen hatte, verschwunden war; dann wurde die Flüssigkeit rasch über freiem Feuer bis auf ein kleines Volumen concentrirt und in ein gewogenes Tropfkölbchen gebracht.

Diese Lösung enthielt nun dem Chlor- und Jodgehalte aequivalente Mengen Chlor- und Jodwasserstoffsäure und eine dem Gehalte an Chlor + Jod aeq. Schwefelsäuremenge:

$$JCl_4 + 5SO_2 + 5HO = JH + 4ClH + 5SO_3.$$

Mittelst einer titrirten Silberlösung, welche sich in einem zweiten Tropfkölbchen befand, wurde aus einem gewogenen Theile der concentrirten Lösung Chlor und Jod zusammen austitrirt, das erhaltene Gemenge von Chlor- und Jodsilber der Controle wegen auch noch gewogen und aus dem Filtrat die dem (Chlor- + Jod-)Gehalte äquivalente Menge $\dddot{S}$ als $\dot{Ba}\dddot{S}$ gefällt und gewogen.

Aus einer zweiten Portion ward mittelst salpetersaurer Palladiumoxydullösung das Jod als Palladiumjodür gefällt und als metallisches Palladium gewogen.

Aus dem gefundenen Jodgehalte konnte dann, alle Resultate auf 100 Theile bezogen, die entsprechende Menge Jodsilber berechnet, durch Abzug derselben von dem Jod- und Chlorsilbergemenge der dem Chlorgehalt entsprechende Antheil Chlorsilber und aus diesem der procentische Chlorgehalt selbst ermittelt werden.

Nachdem die Verhältnisszahlen zwischen Chlor und Jod auf diesem Wege bekannt geworden waren, konnte nun noch die Schwefelsäurebestimmung als Controle für die Richtigkeit mit den Resultaten verglichen werden.

Resultate.

Feste Substanz	0,3250
Substanzlösung	36,1872
$\dot{Ag}\ddot{\ddot{N}}$	3,403
$\dot{Ag}\ddot{\ddot{N}}$-Lösung	44,110
Titrirung: Substanzlösung	13,5630
$\dot{Ag}\ddot{\ddot{N}}$-Lösung	4,4870

Das erhaltene Gemenge von Chlor- und Jodsilber wog 0,3480, der aus dem Filtrate gewonnene $\dot{Ba}\ddot{\ddot{S}}$ 0,2535.

17,4508 Substanzlösung, äq. 0,1567 Substanz gaben 0,0300 Pd.

Gefunden auf 100 Theile berechnet:

p.C. J = 45,6967

p.C. Cl = 49,73

Formel: $JCl_{3,901}$.

Die Controle aus der $\ddot{\ddot{S}}$-Bestimmung ergab auf 1 Aeq. JAg 4,962 Aeq. $\dot{Ba}\ddot{\ddot{S}}$.

Wenn man den Rest der Procente nach Abzug von Chlor und Jod als Wassergehalt berechnet, so würden auf 5 Aeq. der Verbindung geradeaus 7 Aeq. $\dot{H}$ kommen, dass die Krystalle in diesem Verhältnisse Wasser gebunden enthalten, ist nicht wohl anzunehmen, indem das Chlorjod, aus welchem sie sich ausschieden, wasserfrei war, es ist vielmehr anzunehmen, dass sie es erst während ihrer Berührung mit der Atmosphäre aus dieser aufgenommen haben und dieses Verhältniss ein rein zufälliges ist.

VI.

Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes.

Von

C. F. Schönbein in Basel.

I.

Ueber den freien positiv-activen Sauerstoff oder das Antozon.

In früheren Mittheilungen habe ich darzuthun versucht, dass es zwei einander entgegengesetzt thätige Zustände des Sauerstoffes gebe: ⊖ und ⊕ oder Ozon und Antozon und dieselben in denjenigen Verbindungen enthalten seien, welche unter Entbindung neutralen Sauerstoffgases sich gegenseitig desoxydiren. Ich nannte der Kürze wegen diese beiden Gruppen von Oxyden: Ozonide und Antozonide, und zeigte, dass das Wasserstoffsuperoxyd das Vorbild der Letzteren sei und zu denselben namentlich die Superoxyde der alkalischen Metalle gehören. Bis jetzt haben wir nur den negativ-activen Sauerstoff (das Ozon) im freien Zustande gekannt; es liegen nun aber Thatsachen vor, aus welchen nach meinem Dafürhalten geschlossen werden darf, dass auch der positiv-active Sauerstoff (das Antozon) ungebunden zu bestehen vermöge. Vom Baryumsuperoxyd, für mich $BaO+\oplus$ weiss jeder Chemiker, dass es, mit einer kräftigen wasserhaltigen Säure zusammengebracht, in ein Barytsalz und Wasserstoffsuperoxyd ($HO+\oplus$) sich umsetzt und in gleicher Weise auch alle Superoxyde der alkalischen Metalle sich verhalten. Schon früher ist von mir angegeben worden, und auch Herr Houzeau hat die gleiche Beobachtung gemacht, dass beim Eintragen feingepulverten Baryumsuperoxydes in das kalte erste Hydrat der Schwefelsäure Sauerstoffgas sich entbinde, welches einen eigenthümlichen, an Ozon erinnernden Geruch besitzt und überdiess auch feuchtes Jodkaliumstärkepapier zu bläuen

vermag, weesshalb man wohl zu der Annahme geneigt sein konnte, dass in dem besagten Gas Ozon enthalten sei. Ich habe diess auch selbst geglaubt, so lange ich nur *einen* thätigen Zustand des Sauerstoffes kannte; nachdem aber von mir ermittelt war, dass der freie wie der gebundene ozonisirte Sauerstoff durch die Superoxyde des Wasserstoffes, Baryums u. s. w. zerstört, d. h. in neutralen Sauerstoff umgewandelt werde und diese und andere Versuche mich zu der Annahme zweier entgegengesetzt thätigen Sauerstoffzustände geführt hatten, musste ich natürlich daran zweifeln, dass aus $BaO+\oplus$ negativ-activer Sauerstoff entbunden werden könne.

Ich bemühte mich desshalb, zwischen dem aus dem Baryumsuperoxyd durch Schwefelsäure abgeschiedenen riechenden Sauerstoff und dem Ozon einen scharf kennzeichnenden Unterschied aufzufinden, was mir, wie ich glaube, auch vollkommen gelungen ist.

Ehe ich jedoch die Ergebnisse meiner über diesen Gegenstand angestellten Versuche näher beschreibe, sei bemerkt, dass ich mich bei denselben eines Baryumsuperoxydes bediente, von dem ich sicher sein durfte, dass es auch keine Spur von Nitrit enthalte, durch welches Salz jedes BaO_2 mehr oder weniger verunreinigt sein könnte, zu dessen Darstellung Baryt angewendet wird, der durch Glühen aus Barytnitrat erhalten worden.

Man sieht aber leicht ein, dass ein so beschaffenes Superoxyd, falls es für nitritfrei angesehen würde, zu falschen Schlüssen führen könnte, weil, übergossen mit Schwefelsäurehydrat, es ein mit Untersalpetersäure mehr oder minder verunreinigtes Sauerstoffgas liefern müsste, welches NO_4 bekanntlich, wie das Ozon, schon in den geringsten Mengen das feuchte Jodkaliumstärkepapier tief bläut und auch dem Ozon nicht ganz unähnlich riecht.

Das von mir angewendete Baryumsuperoxyd wurde durch Auflösen des gewöhnlichen (mittelst erhitzten Barytes und Sauerstoffes erhalten) Superoxydes in verdünnter Salzsäure, Vermischen dieser Flüssigkeit mit gelöstem Baryt und Auswaschen des gefällten BaO_2 mit Wasser dargestellt, auf welchem Wege man ein blendend weisses,

äusserst fein zertheiltes Superoxydhydrat erhält, dem sich das Wasser durch mässiges Erwärmen entziehen lässt. Uebrigens kann man auch schon durch wiederholtes Auswaschen des gewöhnlichen Baryumsuperoxydes mit Wasser ein BaO_2 erhalten, welches zu den im Nachstehenden beschriebenen Versuchen angewendet werden kann.

Führt man so gereinigtes Baryumsuperoxyd in das erste vollkommen chemisch reine Hydrat der Schwefelsäure ein, so findet eine lebhafte Entwickelung von Sauerstoffgas statt, welches einen Geruch zeigt, der erwähntermaassen an denjenigen des Ozons erinnert, sich jedoch davon noch merklich unterscheidet. Athme ich diesen Sauerstoff wiederholt durch die Nase ein, so erregt er in mir die Empfindung von Ekel, welche Wirkung das Ozon auf mich nicht hervorbringt. Besagtes Gas hat überdiess auch noch das Vermögen, einen darin aufgehangenen Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres ziemlich rasch zu bläuen.

Lässt man mittelst einer hierzu geeigneten Vorrichtung das aus BaO_2 entbundene Gas durch eine niedere Wassersäule strömen, und hängt man während dieses Vorganges einen feuchten Streifen des eben erwähnten Reagenspapieres über der Flüssigkeit auf, so wird derselbe allmählich sich bläuen und das austretende Gas auch noch ein wenig riechen.

Ist solcher Sauerstoff längere Zeit durch eine verhältnissmässig sehr kleine Menge Wassers gegangen, so wird diese Flüssigkeit für sich allein zugefügten verdünnten Jodkaliumkleister nicht bläuen, diess aber beim Vermischen mit einigen Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung sofort thun. Ebenso wird das gleiche Wasser die mit SO_3 angesäuerte Kalipermanganatlösung entfärben, das bräunliche Gemisch verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung bläuen, kurz alle die oxydirenden und reducirenden Wirkungen hervorbringen, welche das Wasserstoffsuperoxyd so bestimmt und scharf kennzeichnen.

Lässt man den riechenden Sauerstoff in eine trockne Flasche treten und wird er nur kurze Zeit mit einer verhältnissmässig kleinen Menge Wasser geschüttelt, so ver-

schwindet der ozonähnliche Geruch des Gases vollständig, wie es auch die Fähigkeit verliert, feuchtes Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, und kaum wird nöthig sein beizufügen, dass auch dieses Wasser die charakteristischen Wirkungen des Wasserstoffsuperoxydes nachzuahmen vermag.

Durch wiederholtes Schütteln des gleichen Wassers mit grösseren Mengen des riechenden Sauerstoffes werden natürlich seine Wasserstoffsuperoxydreactionen immer stärker und gelangt man dahin, eine Flüssigkeit zu erhalten, welche mit einigen Tropfen SO_3haltiger verdünnter Chromsäurelösung vermischt, sich lasurblau färbt und die gleiche Färbung dem damit geschüttelten Aether unter Entbläuung des Wassers ertheilt, eine Reaction, welche für HO_2 so charakteristisch ist.

Am bequemsten bereitet man sich solches oxydirende und reducirende Wasser auf folgende Weise. Man bedeckt den Boden eines grösseren und an seinem oberen Rande abgeschliffenen Glascylinders einige Linien hoch mit destillirtem Wasser, stellt in dieses Gefäss einen kleinen und niedrigen Cylinder, zum Theil mit Schwefelsäuremonohydrat gefüllt, führt nun vermittelst eines Glasrohres in diese Flüssigkeit fein zertheiltes Baryumsuperoxyd ein, je auf einmal nur kleine Mengen und bedeckt sofort den grösseren Cylinder mit einer geschliffenen Glasplatte. Hat der Sauerstoff im Gefässe seinen Geruch und die Fähigkeit verloren, das feuchte Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, so wird aufs Neue BaO_2 in die Säure gebracht und diese Operation jeweilen wiederholt. Nachdem das Wasser einige Zeit sich unter diesen Umständen befunden, wird es alle die Reactionen hervorbringen, welche das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnen.

Voranstehende Angaben lassen daher nicht im Mindesten daran zweifeln, dass der in Rede stehende riechende Sauerstoff es sei, welcher bei seinem Zusammentreffen mit Wasser HO_2 erzeuge, und eben darin der Grund liege, wesshalb dieses Gas beim Schütteln mit Wasser seinen Geruch verliert.

Da aber die Menge des selbst mit verhältnissmässig grossen Quantitäten riechenden Sauerstoffes erhaltenen Wasserstoffsuperoxydes eine so kleine ist, dass sie nur mit Hülfe der empfindlichsten Reagentien nachgewiesen werden kann, so erhellt hieraus, dass das aus BaO_2 entbundene Gas auch nur eine äusserst kleine Menge solchen Sauerstoffes enthält, welcher der chemischen Verbindung mit HO fähig ist. Der Rest verhält sich wie gewöhnlicher Sauerstoff, welcher nach meinen Erfahrungen als solcher mit Wasser durchaus kein HO_2 zu erzeugen vermag. Wesshalb das aus BaO_2 entwickelte Gas dem grössten Theile nach aus neutralem oder geruchlosem Sauerstoff besteht, wird später angegeben werden.

Da obigen Angaben gemäss unser riechender Sauerstoff auch die Fähigkeit besitzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur Jod aus dem Jodkalium frei zu machen, so ersieht man hieraus, dass dieser Sauerstoff in einem thätigen Zustande sich befindet, und es fragt sich nun, ob derselbe ⊖ oder ⊕, Ozon oder Antozon sei.

Ich will hier auf den Geruch als chemisches Erkennungsmittel keinen besondern Werth legen, obwohl er in manchen Fällen gewiss Beachtung verdient, aber ein um so grösseres Gewicht auf das eigenthümliche Verhalten des in Rede stehenden riechenden Sauerstoffes zum Wasser, aus welchem allein schon, wie ich glaube, die Verschiedenheit dieses Gases vom Ozon auf die zweifelloseste Weise hervorgeht.

Lässt man ozonisirten Sauerstoff auch noch so lange durch Wasser strömen oder wird derselbe mit dieser Flüssigkeit längere Zeit geschüttelt, so erzeugt sich nach meinen älteren und neuesten Versuchen selbst nicht die schwächste Spur von Wasserstoffsuperoxyd: ⊖ verharrt in seinem isolirten riechenden Zustand, wie auch das Wasser völlig unverändert bleibt.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Ozon und dem aus BaO_2 entwickelten riechenden Sauerstoff besteht somit darin, dass letzterer unmittelbar und bereitwilligst mit HO zu Wasserstoffsuperoxyd sich vereinigt, während dem Ozon diese Fähigkeit abgeht; wir werden aber später

noch einige andere Mittel kennen lernen, durch welche die beiden thätigen Sauerstoffarten sich leicht von einander unterscheiden lassen.

Das Wasserstoffsuperoxyd als $HO + \oplus$ betrachtend, muss ich es ganz natürlich finden, dass nur $\oplus$, nicht aber auch $\ominus$ oder O als solche mit Wasser sich chemisch verbinden, und eben aus der Thatsache, dass ein Theil des aus BaO_2 entbundenen Sauerstoffes mit Wasser HO_2 erzeugt, glaube ich auch schliessen zu dürfen, dass dieses Gas positiv-activen Sauerstoff enthalte und diesem $\oplus$-Gehalte seinen ozonähnlichen Geruch wie auch die Fähigkeit verdanke, das feuchte Jodkaliumstärkepapier zu bläuen.

Da im Verhältniss zu der Menge des aus BaO_2 erhaltenen und mit HO behandelten Sauerstoffes nur sehr kleine Quantitäten HO_2 gebildet werden, so erhellt hieraus, dass der besagte Sauerstoff auch nur zum kleinsten Theil aus $\oplus$ bestehe, und es fragt sich desshalb, warum nicht die ganze Menge des abgeschiedenen Gases im $\oplus$-Zustande sich befinde, da doch meiner Annahme gemäss das Baryumsuperoxyd $BaO + \oplus$ sein soll.

Von $\ominus$ wissen wir, dass es schon bei einer mässig hohen Temperatur in O umgewandelt wird, und ich habe allen Grund anzunehmen, dass durch Erhitzung auch $\oplus$ in O sich überführen lässt. Nun beim Zusammentreffen des Baryumsuperoxydes mit dem Schwefelsäurehydrat findet eine starke Erhitzung statt, und wenn auch durch SO_3 aus BaO_2 das $\oplus$ als solches abgetrennt wird, so muss dasselbe doch sofort eine Zustandsveränderung erleiden, d. h. aus $\oplus$ O werden, und entgeht hierbei nur ein kleiner Bruchtheil des entbundenen Sauerstoffes dieser durch die Wärme bewerkstelligten Umwandlung.

Ich finde in der That, und es ist von mir schon früher auf diesen Umstand aufmerksam gemacht worden, dass der aus BaO_2 entwickelte Sauerstoff um so stärker riecht, oder mit Wasser um so mehr HO_2 erzeugt, also um so reicher an $\oplus$ ist, je sorgfältiger bei dieser Abscheidung die Erhitzung vermieden wird, was einfach schon dadurch geschehen kann, dass man je auf einmal nur kleine Quantitäten fein zertheilten BaO_2 mit verhält-

nissmässig grossen Mengen möglichst kalten Schwefelsäurehydrates in Berührung setzt. Es ist daher für mich sehr wahrscheinlich, dass das ganze zweite Sauerstoffäquivalent des Baryumsuperoxydes im ⊕-Zustande erhalten und gar kein O auftreten würde, falls es möglich wäre, seine Abtrennung von BaO ohne Erhitzung zu bewerkstelligen.

Diese Bedingung habe ich so zu erfüllen gesucht, dass ich anstatt des Schwefelsäurehydrates das feste Kalibisulfat in Anwendung brachte und innig mit Baryumsuperoxyd mengte. Aus einem solchen Gemenge entbindet sich allerdings bei gewöhnlicher Temperatur einiges freie ⊕, wie daraus zu schliessen, dass feuchtes Jodkaliumstärkepapier, in einem verschlossenen Gefäss aufgehangen, dessen Boden mit dem besagten Gemenge bedeckt ist, nach und nach auf das Tiefste sich bläut oder trocknes sich bräunt; es geht jedoch diese Entwickelung so langsam von Statten, dass ein solches Verfahren nicht praktisch ist.

Da schon das an HO, BaO u. s. w. gebundene ⊕ nicht nur mit dem freien — sondern auch gebundenen ⊖ zu O sich auszugleichen vermag, so stand zu erwarten, dass auch das freie ⊕ einen desoxydirenden Einfluss auf die ⊖-haltigen Verbindungen ausüben werde. Und dem ist auch so, wie diess die nachstehenden Angaben zeigen werden.

Aus einem Gemische verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung wird meinen Versuchen gemäss durch Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. Berlinerblau ausgeschieden in Folge der durch ⊕ unter diesen Umständen bewerkstelligten Reduction des Eisenoxydes zu Oxydul. Um nun in bequemster Weise zu zeigen, dass auch das freie ⊕ diese Reduction bewirke, führe man einen mit dem besagten Gemische getränkten Streifen weissen Filtrirpapieres in den aus BaO_2 eben sich entbindenden Sauerstoff ein und man wird sehen, dass das Papier um so rascher sich bläut, je stärker der besagte Sauerstoff ozonartig riecht. Ein gleicher Streifen in ozonisirtem Sauerstoff aufgehangen, zeigt diese rasche Bläuung durch-

aus nicht und verhält sich darin wie in gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft.

Da die meisten organischen Materien und namentlich auch das Papier reducirend auf die gelösten Eisenoxydsalze einwirken, so bläut sich allerdings ein mit dem erwähnten Gemisch getränkter Papierstreifen nach und nach von selbst; dass aber die Bläuung des Reagenspapieres in ⊕ nur zum kleinsten Theile von dieser Ursache herrühre, beweist die viel grössere Raschheit, mit der die Färbung des Papieres in dem besagten Gas erfolgt, wie man sich hiervon leicht dadurch überzeugt, dass man ein Ende des getränkten Streifens in das ⊕-haltige Gefäss bringt, während man das andere Ende ausserhalb d. h. in der atmosphärischen Luft hängen lässt. Der eingeschlossene Theil des Papieres wird in der gleichen Zeit ungleich tiefer sich bläuen, als diess der freie thut. Da dieses Reagenspapier im ozonisirten Sauerstoff nicht schneller als im gewöhnlichen sich bläut, so lässt sich auch dasselbe benutzen, um das Ozon vom Antozon, die sich in mancher Beziehung doch sehr ähnlich sind, leicht von einander zu unterscheiden.

Mir vorbehaltend, in einer künftigen Mittheilung über die Verschiedenheit des elektromotorischen Verhaltens beider thätigen Sauerstoffarten Näheres zu sagen, will ich mich heute auf die Angabe beschränken, dass wie ⊖ so auch ⊕ das Platin negativ polarisirt, letzteres jedoch gegen ⊖ positiv sich verhält.

Da ich es für wahrscheinlich halte, dass freies ⊕ mit freiem ⊖ eben so zu O sich ausgleichen werde, wie diess das gebundene ⊕ und ⊖ in den Antozoniden und Ozoniden thun, so vermuthe ich auch, dass die beiden thätigen Sauerstoffarten bei ihrem Zusammentreffen geruchlos werden, worüber ich demnächst Versuche anzustellen gedenke.

Kaum werde ich zu sagen brauchen, dass ich das Bestehen des freien positiv-activen Sauerstoffes als einen weiteren Beweis für die Richtigkeit meiner Annahme betrachte, dass der gewöhnliche Sauerstoff der chemischen Polarisation fähig sei, obwohl ich der Ansicht bin, dass die schon früher von *mir ermittelten* Thatsachen zu diesem

Schlusse vollkommen berechtigten. Wenn nun unlängst die Behauptung ausgesprochen worden ist, dass die heutige Typentheorie meine Annahme überflüssig mache und alle die ungewöhnlichen, den Sauerstoff betreffenden Thatsachen, mit welchen ich die Academie seit einigen Jahren unterhalten habe, genügend zu erklären vermöge, so will ich die Entscheidung hierüber der Zeit überlassen. Was mich betrifft, so bin ich der Meinung, dass meine Annahme ungleich weniger hypothetisch als die Theorie sei, durch welche jene beseitigt sein soll.

Wie räthselhaft die nächste Ursache der von mir angenommenen Verschiedenheit der Zustände des Sauerstoffes uns dermalen auch noch erscheinen muss, so kann dieser Umstand selbst doch wohl kein Grund sein, wesshalb diese Zustände nicht in Wirklichkeit zu bestehen vermöchten. Sollte es aber mit dieser dreifachen Zuständlichkeit des Sauerstoffes denn doch seine Richtigkeit haben, so sieht man leicht ein, dass eine solche Thatsache für die theoretische Chemie nichts weniger als ganz gleichgültig sein könnte. Und wollte man nun durch eine Hypothese, die selbst wieder auf Hypothesen gebaut ist, die chemische Polarisation des Sauerstoffes wegerklären, so würde dadurch, fürchte ich, der Wissenschaft, welche es doch vor Allem mit Wirklichkeiten zu thun hat, kein sehr grosser Vorschub geleistet werden.

Alles, was ich bei der Beurtheilung meiner Ansicht gethan wünsche, ist einfach diess: dass nicht nur diese oder jene, sondern die sämmtlichen Thatsachen, aus welchen ich glaubte, die chemische Polarisation folgern zu dürfen, mit Unbefangenheit gewürdigt werden. Findet man dann für alle diese Thatsachen eine Deutung besser und gegründeter als die meinige ist, so werde ich sicherlich der Erste sein, der seinen Irrthum unumwunden anerkennt. Da aber zur Zeit eine solche Erklärung noch nicht vorliegt, so wird man mir es wohl auch nicht verübeln, wenn ich einstweilen noch bei meiner bisherigen Ansicht verbleibe.

II.
Ueber das Vorkommen des freien positiv-activen Sauerstoffes in dem Wölsendorfer Flussspath.

Im Jahre 1843 machte Herr Schafhäutl die Chemiker auf dieses so merkwürdige Mineral durch eine Arbeit aufmerksam, in welcher er zu zeigen suchte, dass es eine kleine Menge unterchlorigsauren Kalkes enthalte und von diesem Salze der eigenthümliche Geruch herrühre, welcher sich beim Reiben des Wölsendorfer Flussspathes in so auffallender Weise entwickelt. Vor mehreren Jahren stellte ich mit einer sehr kleinen und von fremdartiger Materie stark durchsetzten Menge dieses Spathes einige Versuche an, die unzweifelhaft zeigten, dass das Mineral ein oxydirendes Agens enthält, indem es das Vermögen besass, Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, Indigolösung zu zerstören u. s. w. Diese und noch einige andere, das Verhalten des Spathes betreffende Angaben theilte ich der naturforschenden Gesellschaft zu Basel in einer Notiz mit, welche sich auch in diesem Journal, LXXIV, 325, findet, und in der ich mich dahin aussprach, dass der eigenthümliche Geruch, die oxydirenden Wirkungen u. s. w. des fraglichen Flussspathes durch die Annahme des Herrn Schafhäutl am genügendsten sich erklären lassen.

Herr Schrötter machte unlängst*) die Ergebnisse seiner mit dem gleichen Mineral angestellten Versuche bekannt, welche dem Wiener Chemiker zu dem Schlusse führten, dass es Ozon enthalte und dieser Materie seinen eigenthümlichen Geruch, oxydirende Wirkungen u. s. w. verdanke.

Der Schrötter'sche Aufsatz veranlasste Herrn Schafhäutl mir einige hundert Gramme des Wölsendorfer Flussspathes gütigst mit dem Gesuche zu übersenden, denselben einer sorgfältigen Untersuchung zu unterwerfen, um wo möglich die bis dahin zweifelhaft gebliebene Natur der in dem Mineral enthaltenen riechenden und oxydirenden Materie zu ermitteln.

Diesem Gesuche entsprach ich sofort um so bereit-

*) Sitzungsber. d. *Kais. Acad.* d. Wissensch. in Wien. Bd. XLI.

williger, als mich der Gegenstand selbst aus mehr als einem Grunde nicht wenig interessiren musste, Herrn Schrötter's Angaben aller Beachtung werth waren und mir durch die Freigebigkeit des Herrn Schafhäutl endlich ein Material zur Verfügung gestellt wurde, so vortrefflich, wie ich es bis dahin nie gesehen hatte und für die gewünschte Untersuchung nicht besser hätte sein können.

Der mir überschickte Flussspath von tief schwarzblauer Färbung zeigt durch seine ganze Masse hindurch beinahe keine fremdartige Beimengung, sehr ungleich den früher von mir untersuchten Stückchen, und entwickelt beim Reiben einen ganz ungewöhnlich starken Geruch.

Ich erlaube mir nun die Ergebnisse meiner mit diesem Material in neuester Zeit angestellten Untersuchungen der Academie mitzutheilen, von denen ich glaube, dass sie in mehr als einer Hinsicht ein ungewöhnliches Interesse besitzen und dem Wölsendorfer Flussspath eine ganz eigenthümliche Bedeutung verleihen.

Was nun zunächst den eigenthümlichen Geruch betrifft, welchen unser Spath schon beim Ritzen mit dem Messer und noch stärker beim Reiben entwickelt, so ähnelt er unstreitig demjenigen des Ozons, ist aber von diesem dennoch unverkennbar verschieden, wie ich mich hiervon durch zahlreiche Vergleichungen überzeugt habe. Zerreibe ich rasch ein grösseres Stück des Minerals, d. h. kommt der Spathgeruch mit möglichster Stärke in die Nase, so erregt er mir Ekel, welche Wirkung, wie schon bemerkt, das von mir durch die Nase eingeathmete Ozon durchaus nicht hervorbringt.

Wie untergeordneten Werth ich nun auch auf die wahrgenommene Verschiedenheit beider Gerüche lege, so liess sie mich doch an der Richtigkeit der Schrötter'schen Annahme zweifeln, dass im Wölsendorfer Flussspath Ozon enthalten sei, wie sehr auch einige der von dem Wiener Chemiker vorgebrachten Gründe zu Gunsten seiner Ansicht sprechen mochten. Dieser Zweifel wurde noch dadurch verstärkt, dass ich nicht umhin konnte, zwischen dem Geruche des aus BaO_2 entwickelten Sauerstoffes und

demjenigen unseres Flussspathes eine grosse Aehnlichkeit wahrzunehmen. Ich musste es daher für möglich halten, dass in diesem Mineral freies Antozon oder positiv-activer Sauerstoff eingeschlossen sei, und dass ich richtig vermuthete, werden die nachstehenden Angaben ausser Zweifel stellen.

Reibt man 20 Grm. des Spathes mit 60 Grm. destillirten Wassers 10—15 Minuten lang lebhaft zusammen, so wird auch unter diesen Umständen der eigenthümliche Geruch, besonders im Anfange der Operation, noch deutlich wahrgenommen und bringt die vom Mineral abfiltrirte Flüssigkeit folgende Wirkungen hervor:

1) Sie wird durch Silbernitratlösung nicht, äusserst schwach durch kleesaures Ammoniak und eben so durch verdünnte Schwefelsäure getrübt.

2) Sie bläut für sich allein den verdünnten Jodkaliumkleister gar nicht oder nur äusserst schwach, thut diess aber augenblicklich und auf das allerstärkste beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung. Es darf jedoch hier der Umstand nicht unerwähnt bleiben, dass das Wasser, nachdem es nur kurze Zeit, z. B. eine halbe Minute mit dem Spathe zusammengerieben und dann abfiltrirt worden, für sich allein den Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut, diess aber nach kurzem Stehen nur unter Mitwirkung der erwähnten Eisenoxydulsalzlösung thut.

3) Sie entfärbt sofort eine schon merklich stark geröthete und mit SO_3 angesäuerte Lösung des Kalipermanganates unter Entbindung von Gasbläschen.

4) Sie bläut ziemlich rasch das bräunliche Gemisch verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung unter allmählicher Fällung von Berlinerblau.

5) Gebläut durch Indigotinctur, zerstört sie für sich allein den ihr beigemengten Farbstoff nur langsam, bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung aber beinahe augenblicklich.

6) Sie bläut für sich allein die Guajaktinctur nicht, wohl aber unter der Mitwirkung gelöster Blutkörperchen.

7) Mit einigen Tropfen verdünnter SO_3-haltiger Chromsäurelösung vermischt, *färbt* sie sich merklich blau, welche

Färbung aber bald verschwindet unter noch sichtlicher Gasentbindung und Bildung von Chromoxydsulfat.

8) Mit dem gleichen Volumen reinen Aethers und einigen Tropfen SO_3-haltiger Chromsäurelösung zusammengeschüttelt, färbt sie jenen merklich stark lasurblau.

9) Mit Platinmohr oder Bleisuperoxyd nur kurze Zeit zusammengeschüttelt, verliert sie unter noch wahrnehmbarer Gasentbindung das Vermögen, die unter §. 2—8 beschriebenen Wirkungen hervorzubringen.

Aus §. 1 erhellt, dass unsere Flüssigkeit keine erkennbare Menge Chlors und nur schwache Spuren einer Substanz enthalte, fällbar durch kleesaures Ammoniak und Schwefelsäure. Ob dieselbe Kalk oder Baryt, ob beides oder etwas Anderes sei, und an welche Säure oder Säuren diese nur spurweise vorhandene Base oder Basen gebunden, kann nur an grösseren Mengen unseres Flussspathes ermittelt werden.

Was dagegen die unter §. 2—9 erwähnten Reactionen betrifft, so lassen sie keinem Zweifel Raum, dass die besagte Flüssigkeit in schon merklicher Menge Wasserstoffsuperoxyd enthalte, und es fragt sich nun, wie das Auftreten dieser Verbindung in dem mit unserem Flussspathe behandelten Wasser zu erklären sei.

Selbstverstanden ist die Annahme, dass HO_2 bereits fertig gebildet in dem Mineral vorkomme, eine durchaus unzulässige, einfach schon desshalb, weil das Wasserstoffsuperoxyd geruchlos ist und bei gewöhnlicher Temperatur sich leicht zersetzt. Da das in unseren Laboratorien bereitete concentrirte HO_2 — und in diesem Zustande müsste es doch wohl im Spathe vorhanden sein, so rasch in Wasser und Sauerstoff zerfällt, so wäre die Annahme, dass diese lockere Verbindung in dem Wölsendorfer Mineral seit Jahrtausenden unzerlegt sich erhalten hätte, eine ziemlich kühne Voraussetzung.

Reibt man den Spath so lange trocken, bis er in das feinste Pulver verwandelt ist, d. h. so lange, bis weiteres Reiben keinen Geruch mehr aus ihm entwickelt, so hat er auch das Vermögen eingebüsst, mit Wasser zusammengerieben, HO_2 zu erzeugen. Wird das Mineral gehörig lange mit Wasser

zusammengerieben unter mehrmaliger Erneuerung dieser Flüssigkeit, so geht ihm auch unter diesen Umständen, die Fähigkeit verloren, mit weiterem Wasser wie immer lange behandelt, selbst nur die kleinste Spur von HO_2 zu bilden, oder im trocknen Zustande gerieben, irgend welchen Geruch zu entwickeln. Rieb ich 10 Grm. des Spathes mit 20 Grm. Wasser 10 Minuten lang lebhaft zusammen, wurde dann das Wasser entfernt und das Mineral abermals mit neuen 20 Grm. Wasser 10 Minuten zusammen gerieben, so vermochte die abfiltrirte Flüssigkeit unter Mithülfe der Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister noch stark zu bläuen, wie auch die übrigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes noch sehr augenfällig hervorzubringen, und doch war das Vermögen des Spathes, HO_2 zu erzeugen, noch nicht erschöpft. Um zu diesem Ziele zu gelangen, musste ich die gleiche Operation fünf Mal wiederholen und dabei 100 Grm. Wasser verwenden. Ebenso verliert durch kurze Erhitzung unser Flussspath die Fähigkeit, beim Reiben einen Gruch zu entwickeln, und damit auch das Vermögen, mit Wasser HO_2 hervorzubringen.

Ausser dem Wölsendorfer Mineral untersuchte ich auch einige andere Flussspäthe verschiedener Fundorte, fand jedoch keinen, der Wasserstoffsuperoxyd auch nur spurweise erzeugt hätte, es ging aber auch allen diesen Späthen die Eigenschaft ab, beim Reiben einen Geruch von sich zu geben. In unserer öffentlichen Mineraliensammlung befindet sich indessen ein blauer Flussspathsand, die sogenannte „Flusserde", welcher beim Reiben einen sehr schwachen Geruch zeigt, und mit verhältnissmässig wenig Wasser zusammen gerieben, eine Flüssigkeit liefert, welche die Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes hervorbringt, zwar in einem schwachen, aber doch noch augenfälligen Grade. Als Fundort dieser Flusserde ist „Wasendorf" angegeben, was vermuthen lässt, dass es Wölsendorf heissen sollte.

Alle diese Thatsachen, denke ich, beweisen zur Genüge, dass die Fähigkeit des Wölsendorfer Flussspathes, während seiner mechanischen Zertheilung eine eigenthümlich riechende Materie zu entwickeln, auf das Innigste zu-

sammenhängt mit dem so merkwürdigen Vermögen beim Zusammenreiben mit Wasser HO_2 zu erzeugen, dass mit anderen Worten die in dem Mineral eingeschlossene riechende Materie es ist, welche mit HO das Wasserstoffsuperoxyd hervorbringt.

In dem voranstehenden Aufsatze ist gezeigt worden, dass freies ⊕ mit HO unmittelbar zu HO_2 zusammentrete, das freie Ozon oder ⊖ aber vollkommen gleichgültig gegen das Wasser sich verhalte. Da nun erfahrungsgemäss die riechende Materie des Wölsendorfer Flussspathes mit HO ebenfalls HO_2 erzeugt, so sind wir, denke ich, vollkommen zu dem Schlusse berechtigt, dass sie nichts anderes als positiv-activer Sauerstoff oder Antozon sei.

Die Anwesenheit des freien ⊕ in dem besagten Spathe erklärt auf die einfachste Weise die Eigenthümlichkeiten des Minerales: beim Zerreiben desselben wird das darin eingeschlossene Antozon seiner Gasförmigkeit halber entweichen und den eigenthümlichen Geruch verursachen; beim Zusammenreiben des Spathes mit Wasser tritt der grössere Theil des Antozons an HO, um Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen, während der kleinere Theil in die Luft geht, und durch Erhitzung verliert das Mineral seine Eigenschaften einfach desshalb, weil unter diesen Umständen ⊕ in O übergeführt wird.

Für die ⊕-haltigkeit des Wölsendorfer Flussspathes kann noch ein anderer Beweis schlagender Art geführt werden, welcher auf der Thatsache beruht, dass ⊕ und ⊖ zu O sich ausgleichen. Ist in diesem Mineral wirklich ⊕ vorhanden, so kann dasselbe mit einem Ozonid und Wasser zusammen gerieben, kein Wasserstoffsuperoxyd mehr erzeugen, desshalb nämlich, weil der negativ-active Sauerstoff des Ozonides mit dem ⊕ des Spathes zu O sich neutralisirt und dieses als solches der chemischen Verbindung mit Wasser unfähig ist. Reibt man gleiche Theile des Spathes und Bleisuperoxydes (PbO + ⊖) auch noch so lange zusammen, so wird das Wasser dennoch keine Spur von HO_2 enthalten, eben so wenig als meinen früheren Versuchen gemäss diese Verbindung aus einem mit einer wässrigen Säure behandelten Gemenge von BaO + ⊕

und $PbO+\ominus$ erhalten werden kann. Ich will beifügen, dass auch die übrigen $\ominus$-haltigen Verbindungen wie das Bleisuperoxyd sich verhalten, in welcher Hinsicht namentdie Uebermangansäure erwähnt zu werden verdient, die unter geeigneten Umständen durch unseren Spath zu Manganoxydul reducirt wird. Reibt man eine gehörige Menge dieses Minerals mit stark verdünnter, aber doch noch deutlich gerötheter und durch SO_2 angesäuerter Lösung des Kalipermanganates zusammen, so wird die abfiltrirte Flüssigkeit gefärbt erscheinen, was die stattgefundene Reduction der Uebermangansäure beweist, welche selbstverständlich durch das $\oplus$ des Spathes bewerkstelligt wird. Dass die Flüssigkeit kein HO_2 enthalte, ist kaum nothwendig ausdrücklich zu bemerken.

Es ist weiter oben der sonderbaren Thatsache erwähnt worden, dass das frisch mit dem Spath abgeriebene Wasser für sich allein den Jodkaliumkleister augenblicklich tief zu bläuen vermöge, diese Eigenschaft aber schon nach kurzer Zeit nicht mehr zeige, um dann nur unter Mithülfe einer Eisenoxydulsalzlösung die gleiche Wirkung in noch augenfälligerer Weise hervorzubringen. Diese Thatsache hat höchst wahrscheinlich darin ihren Grund, dass anfänglich noch ein Theil des Antozons im Wasser blos gelöst und eben dieses noch freie $\oplus$ es ist, welches das Jod aus dem Jodkalium des Kleisters frei macht. Bald vereinigt sich dieses Antozon mit dem Wasser zu HO_2, welches nach meinen Erfahrungen in stark verdünntem Zustand den Jodkaliumkleister nur bei Anwesenheit eines Eisenoxydulsalzes augenblicklich zu bläuen vermag.

Ueber die Menge des im Wölsendorfer Flussspath enthaltenen Antozons habe ich ebenfalls einige Versuche angestellt, welche ich indessen nur als vorläufige angesehen wissen möchte. Da bekanntlich die Uebermangansäure der SO_2-haltigen Lösung des Kalipermanganates durch HO_2 unter Entbindung von O, Bildung von Manganoxydulsulfat und Entfärbung der Flüssigkeit zu Manganoxydul reducirt wird und angenommen werden darf, dass der in $Mn_2O_2+5\ominus$ enthaltene negativ-active Sauerstoff die gleiche Menge positiv-activen Sauerstoff zur Ueberführung in O

erfordere, so habe ich hierauf zur Bestimmung des ⊕-Gehaltes des Wölsendorfer Flussspathes eine Titrirmethode zu gründen versucht. 5 Grm. dieses Spathes wurden erst 40 Minuten lang mit 50 Grm. Wasser, welches 1 p.C. Schwefelsäure*) enthielt, lebhaft zusammengerieben; hatten sich die gröblicheren Theile des Minerals aus der Flüssigkeit abgesetzt, so wurde diese auf ein Filtrum gegossen, der rückständige Spath noch zwei Mal mit je 25 Grm. angesäuerten Wassers abgerieben und Alles auf das Filter gebracht. Nachdem die Flüssigkeit vollständig abgetröpfelt war, wusch ich den Rückstand mit noch weiteren 25 Grm. sauren Wassers aus, in der Absicht, auch noch die letzten Spuren des darin vorhandenen HO_2 wegzunehmen. Da das zurückgebliebene Spathpulver, aufs Neue mit Wasser zusammen gerieben, keine nachweisbare Spur von Wasserstoffsuperoxyd mehr zu erzeugen vermochte, so konnte der ⊕-Gehalt des Minerals als vollkommen erschöpft betrachtet werden.

Zu dem gesammten, mit dem Spath erhaltenen HO_2-haltigen Wasser tröpfelte ich so lange ebenfalls angesäuerte Kalipermanganatlösung, als diese noch entfärbt wurde, und ich füge bei, dass die besagte Lösung so titrirt war, dass 1 Grm. derselben 1 Milligrm. negativ-activen Sauerstoff (auf 99,6 Grm. Wasser 0,4 Grm. reinstes Kalipermanganat) enthielt, also 1 Grm. dieser Lösung auch 1 Milligrm. positiv-activen Sauerstoff zur vollständigen Entfärbung erforderte. Ich fand nun, dass 1 Grm. der titrirten Kalipermanganatlösung durch das mit 5 Grm. Flussspath erhaltene Wasserstoffsuperoxyd entfärbt wurde, was also auf 1 Milligrm. Antozongehalt des von mir untersuchten Minerals schliessen liess, unter der Voraussetzung nämlich, dass alles im Spathe vorhandene ⊕ zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd verwendet und auch kein HO_2 während der Behandlung des Minerals mit Wasser zersetzt worden sei. Während dieser Operation

*) Ich wählte SO_3-haltiges Wasser in der Absicht, durch die Anwesenheit einer kräftigen Säure das unter diesen Umständen sich *bildende Wasserstoffsuperoxyd* möglichst vor Zersetzung zu schützen.

aber, namentlich im Anfange derselben, wird ein ziemlich starker Geruch wahrgenommen, was zeigt, dass dieses Antozon selbst durch das Wasser in die Luft tritt und daher für die Bildung von HO_2 verloren geht; es dürfte jedoch dieser Verlust nur ein kleiner und ein noch unbedeutenderer derjenige sein, welcher zersetztem HO_2 beizumessen ist.

Von diesem doppelten Verlust abgesehen, würde also dem vorläufigen Versuche zufolge der von mir untersuchte Wölsendorfer Flussspath $\frac{1}{5000}$ seines Gewichtes freies Antozon eingeschlossen halten oder wären 5 Grm. desselben im Stande, mit Wasser 2,125 Milligrm. Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen. Man sieht jedoch leicht ein, dass grössere Mengen unseres Spathes in Untersuchung genommen werden müssen, damit eine möglichst genaue Bestimmung seines ⊕-Gehaltes möglich sei, und da mir gegenwärtig nur noch eine kleine Menge dieses Minerals zu Gebote steht und ich noch eine Reihe anderartiger Versuche damit anzustellen gedenke, so muss ich weitere analytische Versuche noch auf so lange verschieben, bis ich günstiger beumständet bin. So viel geht aber jetzt schon aus dem erhaltenen Ergebniss hervor, dass die Mengen des in dem Minerale enthaltenen ⊕ keineswegs verschwindend kleine sind.

Auf die Frage, wie das Antozon in den Wölsendorfer Flussspath gekommen, weiss ich dermalen noch keine Antwort zu geben, und ich fürchte, es dürfte eine solche noch lange auf sich warten lassen; jeden Falles beweist aber die Anwesenheit desselben in dem Mineral, dass dieses seit seinem jetzigen Bestande keiner höheren Temperatur ausgesetzt sein konnte. Ob ⊕ schon bei der ursprünglichen Bildung des Spathes vorhanden gewesen, oder ob es erst später in denselben gekommen sei, und ob das blaue Pigment des Materials in irgend einer Beziehung zu seinem ⊕-Gehalt stehe, auf diese Fragen weiss ich ebenfalls Nichts zu erwiedern.

Zur Lösung dieser Räthsel scheint mir vor Allem nothwendig zu sein, dass die Flussspäthe aller Fundorte und namentlich die tiefgebläueten einer sorgfältigen Unter-

suchung unterworfen werden, um sich zu vergewissern, ob das Wölsendorfer Mineral durch seinen ⊕-Gehalt einzig dastehe, oder ob es auch noch ähnliche Späthe anderwärts gebe, was ich nicht für unwahrscheinlich halten möchte*).

Da im Interesse der Wissenschaft zu wünschen ist, dass eine derartige Untersuchung der verschiedenen Flussspäthe von den Mineralogen möglichst bald unternommen werde, so will ich denselben einige einfache Mittel angeben, welche es ihnen möglich machen, in wenigen Minuten zu entscheiden, ob ein Flussspath ⊕-haltig sei oder nicht. Zu diesem Behufe reibe man einige Grammen des zu prüfenden Minerals mit etwa **10** Grm. Wasser einige Minuten lang lebhaft zusammen, filtrire die Flüssigkeit vom Spathe ab, theile dieselbe in zwei Hälften, füge zu der Einen mehrere Tropfen verdünnten Jodkaliumkleister und dann einen oder zwei Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung.

Bläut sich dieses Gemisch sofort, so lässt sich schon mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die ⊕-haltigkeit des Minerals schliessen. Versetzt man die andere Hälfte der Flüssigkeit mit einer kleinen Menge des bräunlichen, aus verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung bestehenden Gemisches und tritt bald eine Bläuung dieses Gemenges ein, so ist nicht im geringsten daran zu zweifeln, dass der untersuchte Spath ⊕haltig sei. Auf diese Weise lassen sich noch ausnehmend kleine Mengen Antozons nachweisen.

Bei Späthen, welche durch ⊕-reichthum demjenigen von Wölsendorf gleichen sollten, lässt sich der ⊕-gehalt noch rascher ermitteln. Man lege in ein Achatschälchen ein erbsengrosses Stückchen solchen Spathes, darauf ein Blättchen Filtrirpapier, auf dieses einen Streifen trocknes Ozonpapier und zerdrücke rasch mit einem Pistille das Mineral. Sind darin einigermaassen merkliche Mengen von ⊕ enthalten, so wird der Theil des Reagenspapieres,

*) Wie mir scheint, dürfte es passend sein, den ⊕-haltigen von dem gewöhnlichen Flussspathe durch einen eigenen Namen zu unterscheiden, was füglich durch das Wort „Antozonit" geschehen könnte.

welcher dem zerdrückten Spath am nächsten gelegen, deutlich gebräunt und beim Befeuchten mit Wasser stark gebläut.

Diese Reaction beruht auf einer oxydirenden Wirkung des Minerals; nun vermag aber auch der positiv-active Sauerstoff reducirende Wirkungen hervorzubringen, wie diess bereits in dem voranstehenden Aufsatze bemerkt worden ist. Um in einfachster Weise auch durch eine solche Reaction sich von der Anwesenheit des Antozons im Mineral zu überzeugen, wende man anstatt des Jodkaliumstärkepapieres einen mit verdünnter Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung getränkten Streifen weisses Filtrirpapier an und verfahre im Uebrigen wie vorhin angegeben. Im Fall der Spath eine merkliche Menge Antozon enthält, wird das besagte Reagenspapier rasch gebläut, in Folge der Bildung von Berlinerblau, und ich brauche kaum zu sagen, dass der Wölsendorfer Flussspath diese so charakteristische Reaction in augenfälligster Weise hervorzubringen vermag.

Dass das Vorkommen freien Antozons im Wölsendorfer Flussspath ungleich interessanter sei als dasjenige eines Hypochlorites diess wäre, springt in die Augen, und Herr Schafhäutl hat jedenfalls wesentlich zur Entdeckung dieser ausserordentlichen Thatsache dadurch beigetragen, dass er früh schon und wiederholt auf das so ungewöhnliche Mineral die wissenschaftliche Welt aufmerksam machte und das geeignete Material zur genauen Untersuchung mir in die Hände gab. Aber auch der Schrötter'schen Arbeit, obwohl sie nicht ganz das Richtige getroffen, kommt das Verdienst zu nachgewiesen zu haben, dass der Geruch und die oxydirenden Wirkungen des Wölsendorfer Flussspathes nicht von Kalkhypochlorit, sondern von activem Sauerstoff herrühren, der nun freilich nicht als das eigentliche Ozon, sondern als dessen Gegenfüssler sich herausgestellt hat.

Schliesslich erlaube ich mir, der Academie noch den Wunsch auszudrücken, sie möchte gewogenst dafür Sorge tragen, dass sobald als möglich grössere Mengen des Wölsendorfer Flussspathes zu ihrer Verfügung gestellt

und am Fundorte des so höchlich interessanten Minerals die geologischen, mineralogischen und chemischen Verhältnisse jener Oertlichkeit von sachverständigen Männern auf das Genaueste untersucht werden. Dass diess bald geschehe, ist im Interesse der Wissenschaft sehr zu wünschen; auch zweifle ich keinen Augenblick daran, dass eine derartige Untersuchung die darauf verwendete Mühe reichlichst belohnen werde; denn an den Flussspath von Wölsendorf knüpfen sich nach meinem Dafürhalten Fragen, deren Beantwortung für die theoretische Chemie eine hohe Bedeutung hat.

VII.
Bemerkungen über das Dianium.

Von
R. Hermann.

In diesem Journal, LXXIX, 291, findet sich ein Aufsatz von v. Kobell über das Verhalten der Hydrate der Säuren verschiedener Niob-Mineralien beim Kochen mit Salzsäure und Zinnfolie. Obgleich sich auf diese Reactionen meiner Ansicht nach keineswegs die Annahme der Existenz eines neuen Metalls, des Dianiums, gründen lässt; so sind sie doch besonders desshalb interessant, weil sie den so hartnäckig bestrittenen Tantalsäuregehalt des Columbits von Bodenmais bestätigen.

v. Kobell schmolz 1,5 Grm. der Mineralien mit 12 Grm. Kalihydrat, laugte aus, fällte das Filtrat mit Salzsäure und Ammoniak, schüttelte den sedimentirten Niederschlag mit Aetzammoniak, machte einen Trichter von Stanniol von 1 Zoll Seitenlänge, füllte denselben mit dem feuchten Hydrate der Säuren und kochte dieselben mit dem Stanniole und 1 Cub.-Z. Salzsäure von 1,14 spec. Gew. in einer Porcellanschale 3 Minuten lang. Hierbei zeigten sich folgende Erscheinungen:

1) Die Säuren des finnischen Tantalits und des Columbits von Bodenmais färbten die Flüssigkeit bläulich;

auf Zusatz von ½ C.-Zoll Wasser in ein Glas gegossen, zeigte sich die Farbe bald verschwindend, das Präcipitat senkte sich ungelöst; beim Filtriren ging die Flüssigkeit farblos durchs Filter; das anfänglich bläulich gefärbte Präcipitat wurde durch mehr aufgegossenes Wasser schnell weiss.

2) Die Säure eines finnischen Columbits (Dianits), des Euxenits, Aeschynits und Samarskits lösten sich beim Kochen mit Salzsäure und Stanniol in 2—3 Minuten zu einer dunkelblauen trüben Flüssigkeit, welche mit ½ Cub.-Z. Wasser verdünnt vollkommen klar mit tief saphirblauer Farbe erschien und ebenso gefärbt filtrirte.

Was nun die Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens anbelangt, so ist dieselbe bisher von zwei verschiedenen Standpunkten aus versucht worden, zu denen ich noch einen dritten hinzufügen werde.

H. Rose nimmt an, dass sowohl im Columbit von Bodenmais, als auch im Samarskit, so wie überhaupt in allen bisher untersuchten Mineralien, in denen Niobium vorkommt, dasselbe nur in Form von niobiger Säure (Unterniobsäure) enthalten sei und betrachtet die von mehreren Seiten nachgewiesenen Abweichungen in den Eigenschaften der abgeschiedenen Säuren als eine Folge von Verunreinigung durch fremdartige Beimengungen.

v. Kobell dagegen glaubt, dass das oben erwähnte verschiedene Verhalten der tantalähnlichen Säuren durch ein eigenthümliches Metall, das Dianium, bewirkt werde. Er ist der Ansicht, dass der Columbit von Bodenmais niobige Säure enthalte, und dass desshalb diese Säure mit Salzsäure und Zinn keine blaue Lösung gebe, während die anderen Mineralien Diansäure enthalten sollen, der diese Eigenschaft zukomme.

Was endlich meine Ansicht anlangt, so lässt sich dieselbe in folgende Sätze zusammenfassen:

1) In den Niob-Mineralien findet sich niemals reine niobige Säure; sie ist stets mit verschiedenen Mengen Niobsäure gemischt. Es lässt sich diess aus dem verschiedenen Löthrohrverhalten, aus den verschiedenen spec. Gew., aus der verschiedenen Löslichkeit ihrer Hydrate beim Kochen mit Salzsäure von 1,10 spec. Gew. und aus der ver-

schiedenen Zusammensetzung der Natronsalze, die mit aus verschiedenen Mineralien abgeschiedenen Säuren dargestellt worden waren, nachweisen.

Im Aeschynit findet sich, neben Titansäure, eine Säure, die aus $\ddot{\text{N}}\text{b}\ddot{\text{N}}\text{b}$ besteht und ein mittleres spec. Gew. von 4,18 hat. Sie scheint identisch zu sein mit der von v. Nordenskjöld beschriebenen Säure aus dem Euxenit, deren spec. Gew. zwischen 4,18 und 4,33 schwankte.

Im Samarskit ist eine Säure enthalten mit dem spec. Gew. von 4,91. Sie besteht aus $\ddot{\text{N}}\text{b}_2\ddot{\text{N}}\text{b}$.

Der Columbit von Middletown enthält eine Säure mit dem spec. Gew. 5,10. Sie besteht vorwaltend aus niobiger Säure.

2) Im Columbit von Bodenmais ist eine Säure enthalten mit dem spec. Gew. 5.71. Dieselbe enthält neben den Säuren des Niobiums noch eine grosse Menge Tantalsäure. Man kann dieselbe abscheiden, wenn man eine Quantität lufttocknen A-Sulphats, welche 20 Gran wasserfreie Säure enthält, mit 240 Gran Aetznatronlauge, mit einem Gehalte von 10 p.C. Natronhydrat, einmal aufkocht, hierauf 7 Unzen Wasser zusetzt und wieder zum Kochen bringt. Hierbei bilden die Säuren des Niobiums Natronsalze, die sich in dem kochenden Wasser vollständig lösen, während der grösste Theil der Tantalsäure ungelöst bleibt. Um alle Tantalsäure abzuscheiden, muss man die in der Natronlauge gelösten Säuren wieder durch Salzsäure und Ammoniak fällen, durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali und Auswaschen wieder in A-Sulphate verwandeln und dieselben nochmals mit Natronlauge, wie vorstehend beschrieben, behandeln. Diese Operationen müssen 3—4 Mal wiederholt werden und zwar so oft als sich noch dadurch Tantalsäure abscheiden lässt. — Bei der quantitativen Scheidung ergab sich, dass die Säure des Columbits von Bodenmais zusammengesetzt war, aus:

Tantalsäure	31,17
Niobige Säure	59,58
Niobsäure	9,25
	100,00

Die Säure des Columbits von Bodenmais unterscheidet

sich daher sehr wesentlich von den Säuren aus anderen Niob-Mineralien dadurch, dass ihr eine grosse Menge Tantalsäure beigemengt ist. Da sich nun nach v. Kobell's Versuchen das Hydrat der Tantalsäure beim Kochen mit Salzsäure und Zinnfolie ganz anders verhält, als die aus dem Euxenit, Samarskit und Aeschynit abgeschiedenen Säuren; die Säure des Columbits von Bodenmais dagegen ein ganz ähnliches Verhalten zeigte wie die Tantalsäure, so wurde schon hieraus klar, dass das eigenthümliche Verhalten der Säure des Columbits von Bodenmais seinen Grund in der beigemengten Tantalsäure haben dürfte.

Um übrigens in dieser Beziehung keinen Zweifel übrig zu lassen, so habe ich die Versuche v. Kobell's mit den Säuren aus dem Samarskit, Columbit von Middletown und Columbit von Bodenmais wiederholt, und dabei das Verfahren nur in so fern abgeändert, als das Kochen nicht in einer Porcellanschale, sondern, um die Einwirkung der Luft besser auszuschliessen, in gläsernen Probecylindern und mit Salzsäure von 1,16 spec. Gew. vorgenommen wurde. Dabei gab die Säure des Samarskits und des Columbits von Middletown eine intensiv blau gefärbte Lösung.

Die Lösung der Säure des Columbits von Bodenmais dagegen zeigte keine Spur von blauer Färbung. Die Flüssigkeit hatte eine röthliche Farbe und setzte beim Erkalten eine grosse Menge stark glänzender silberweisser Schuppen einer eigenthümlichen Verbindung ab, die viel Zinnchlorür enthielt und die ich gelegentlich näher untersuchen werde.

Aus einer anderen Probe von Säuren aus Columbit von Bodenmais wurde die Tantalsäure nach der oben angegebenen Methode abgeschieden und hierauf das Hydrat mit Salzsäure und Zinnfolie gekocht. Jetzt entstand auch mit der Säure des Columbits von Bodenmais eine eben so intensiv blau gefärbte Lösung, wie mit der Säure des Samarskits und Columbits von Middletown.

Es ist also klar, dass das verschiedene Verhalten der Säure des Columbits von Bodenmais, im Vergleich zu den in anderen Niob-Mineralien enthaltenen Säuren, durch ihren grossen Gehalt an Tantalsäure bewirkt wurde.

VIII.

Notiz über die mineralischen Dianate.

Von

Fr. v. Kobell.

Ich habe nun auch im *Polykras*, *Tyrit* und *Fergusonit* die Diansäure aufgefunden, sie verhielt sich vollkommen gleich mit der aus dem früher untersuchten Dianit, Euxenit, Samarskit und Aeschynit. Man ersieht daraus, dass die sämmtlichen Analysen der bisherigen Tantalate und Niobate einer Revision bedürfen, die ich gern, so weit mir Material zu Gebote steht, durchführen werde. Zu den gegenwärtigen Arbeiten bezog ich die Proben von Dr. Bondy in Dresden. Ich konnte an den Bruchstücken der Polykraskrystalle einige charakteristische Winkel messen, und das Löthrohrverhalten bezeichnete den Tyrit und Fergusonit. Dabei mache ich aufmerksam, dass unter den Bruchstücken des Tyrits welche vorkamen, die sich dem Fergusonit sehr ähnlich verhielten, unschmelzbar waren und eine schmutzig schwefelgelbe Farbe annahmen, andere dagegen zeigten wohl auch theilweise die gelbe Farbe nach dem Glühen, aber an einigen Stellen waren sie zu einem bräunlichen oder bräunlichschwarzen Glase geschmolzen. Es scheinen daher zweierlei Mineralien unter dem Tyrit zu stecken.

IX.

Ueber den Einfluss einiger Mineralsäuren auf die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser.

Von

E. Bacaloglo.

Die Arsensäure wird bekanntlich durch Oxydiren der arsenigen Säure mittelst Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit kaltem Wasser dargestellt. Als ich vor einiger Zeit dieses Verfahren im Laboratorium des Herrn Prof. Erdmann, zur Gewinnung reiner Arsensäure anwandte, stellte dieser die Frage auf, ob nicht die in der trocknen Masse vorhandene arsenige Säure beim Ausziehen mit Wasser unter dem Einflusse der Arsensäure ganz oder theilweise in die Lösung übergehen könne, wodurch ich zu den hier mitgetheilten Versuchen veranlasst wurde.

Um bei den so abweichenden Angaben über die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser einen Anhaltepunkt zur Vergleichung dieser Löslichkeit mit der in Lösungen von Arsensäure zu gewinnen, hielt ich es für nöthig, zu gleicher Zeit auch einige Versuche über die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser zu machen, welche zu folgenden Resultaten führten. Die angewandte arsenige Säure wurde durch Auskrystallisiren aus wässrigen oder salzsauren Lösungen erhalten.

1) Eine *kalt* gesättigte, wässrige Lösung, zehn Monate lang mit überschüssiger arseniger Säure, bei einer Temperatur zwischen 10 und 20° C. in Berührung erhalten, enthielt 1,2 p.C. arsenige Säure.

2) Eine *heiss* gesättigte Lösung arseniger Säure enthielt zwei Tage nach dem Sättigen, bei 25° C., 2,25 p.C., als Mittel aus drei Versuchen (2,32; 2,25; 2,18).

3) Aus einer zweiten gleichfalls heiss gesättigten Lösung ergab sich als Mittel aus mehreren Versuchen der Gehalt an arseniger Säure = 2,3 p.C.

4) Bei zwei anderen Lösungen ergab sich der Procentgehalt an arseniger Säure gleich 2,3 und 2,5 p.C.

5) In einer Lösung, welche Spuren von Salzsäure enthielt, waren 3,8 p.C. arsenige Säure.

6) Eine heiss gesättigte Lösung porcellanartiger, arseniger Säure enthielt 4 Tage nach dem Sättigen, bei 24° C., 2,4 p.C. AsO_3; nach 82 Tagen, bei 14° C., 1,5 p.C. AsO_3; nach 4 Monaten, bei 12° C., 1,3 p.C. AsO_3; so dass, nach langem Stehen und durch Erniedrigung der Temperatur, der Gehalt an arseniger Säure sich immer mehr dem nähert, welcher einer kalt gesättigten Lösung entspricht.

Zur Bestimmung der von einer Arsensäurelösung aufgenommenen Menge arseniger Säure kann man nach verschiedenen Methoden verfahren. Eine der einfachsten ist folgende: Man sättigt eine beliebige Arsensäurelösung mit arseniger Säure, bestimmt in einer gewogenen Menge der so erhaltenen Lösung das Gewicht von $AsO_5 + AsO_3$, behandelt eine zweite Portion mit Salpetersäure und bestimmt darin den sämmtlichen Arsengehalt als Arsensäure; dadurch wird zu gleicher Zeit die Concentration der angewandten Arsensäurelösung erhalten. Indessen werden bei dieser Methode die Fehler der Analyse im Verhältniss von 16 : 99 oder 1 : 6 vergrössert, da die arsenige Säure aus der Differenz des Sauerstoffes berechnet wird.

Ich bestimmte in der gesättigten Lösung den Gehalt an arseniger und Arsensäure in folgender Weise: Ein Kolben wurde zuerst leer, dann mit überschüssiger arseniger Säure und endlich nach Zusatz einer Arsensäurelösung von bekannter Concentration gewogen; darauf wurde zu der Lösung, wenn nöthig, Wasser zugesetzt und dieselbe so lange im Sieden erhalten, bis sie annähernd das Gewicht angenommen hatte, welches der in jedem Versuche gewünschten Concentration entsprach. Nach dem Erkalten musste natürlich eine Ausscheidung von *krystallisirter* arseniger Säure stattfinden. Dann wurde

der Kolben sammt Inhalt gewogen, gut verschlossen und nach mehreren Tagen Proben von der Lösung genommen zur Bestimmung der $AsO_5 + AsO_3$ durch Trocknen bei 100—110° C. Folgendes Schema giebt eine Uebersicht der Rechnungen beim ersten Versuche.

	Grm.	Differenz.	
Kolben	= 14,8495	7,7065	= der angewandten AsO_3.
$K + AsO_3$	= 22,4560		
$K + AsO_3 + AsO_5$-Lösung (vor dem Kochen)	= 50,6910	28,2350	= d. Arsensäurelös.
$K + AsO_3$ + Lösung + Wasser (nach dem Kochen)	= 61,8740	11,1830	= d. zugesetzten Wasser.

Die 28,235 Grm. Arsensäurelösung enthalten 61,3 p.C. oder 17,308 Grm. Arsensäure und 10,927 Wasser, so dass die Arsensäurelösung, welche nach dem Kochen 28,235 + 11,183 = 39,418 betrug, 17,308 oder 43,9 p.C. Arsensäure enthielt.

Nach drei Tagen, während welchen die Temperatur zwischen 20 und 26° C. schwankte, wurden mehrere Portionen genommen und als Mittel gefunden der Procentgehalt an $AsO_5 + AsO_3$ = 47,7. Daraus berechnet man die Menge der arsenigen Säure x, welche 100 Th. Arsensäurelösung entspricht, durch folgende einfache Proportion:

$$43{,}9 + x : 56{,}1 = 47{,}7 : 52{,}3,$$

woraus

$$43{,}9 + x = \frac{561}{523} 47{,}7 = 51{,}1,$$

$$x = 51{,}1 - 43{,}9 = 7{,}2;$$

also lösten 100 Th. dieser 43,9procentigen Arsensäurelösung 7,2 Th. arsenige Säure. In diesem wie auch in den folgenden Versuchen wurde krystallisirte, durch Sublimiren erhaltene arsenige Säure angewendet.

Zu einem zweiten Versuche diente eine 25procentige Arsensäurelösung. Die gesättigte Lösung enthielt 28,2 p.C. $AsO_5 + AsO_3$, woraus:

$$25 + x : 75 = 28{,}2 : 71{,}8$$

und

$$x = \frac{750}{718} 28{,}2 - 25 = 4{,}4;$$

d. i. 100 Th. einer 25procentigen Lösung lösten 4,4 Th. arseniger Säure.

Zwei spätere Versuche, in welchen die gesättigten Lösungen 12 Tage nach dem Sättigen und bei einer mittleren Temperatur von 20° C. angewandt wurden, gaben folgende Zahlen:

I. 100 Th. einer 43,8procentigen Arsensäurelösung lösten 4,1 Th. AsO_3.

II. 100 Th. einer 13,5procentigen Arsensäurelösung lösten 1,4 Th. AsO_3.

In einem fünften Versuche entsprachen 100 Th. einer 27procentigen Arsensäurelösung nur 1,2 Th. AsO_3; indessen war die Temperatur inzwischen auf —6° C. gesunken, welcher Umstand das Resultat wohl beeinträchtigen könnte.

Aus den oben angeführten vier Versuchen scheint das Gesetz zu folgen, dass die Mengen arseniger Säure, welche von verschiedenen Arsensäurelösungen aufgenommen werden, annähernd proportional dem Concentrationsgrad dieser letzteren sind. Diess Resultat wird indess durch folgende gleichzeitig und unter denselben Bedingungen angestellte Versuche nicht bestätigt, wobei jedoch der Umstand zu beachten ist, dass die Temperatur des Ortes, wo die Lösungen nach dem Sättigen aufbewahrt wurden, eine beständig niedrige war, etwa 8—10° C.

Zu diesen Versuchen diente eine Arsensäurelösung, welche 63,75 p.C. Arsensäure enthielt und durch Zusatz von angemessenen Mengen Wasser auf verschiedene Concentrationen gebracht wurde. Die Gewichte der angewendeten Substanzen sind folgende:

	I.	II.	III.
Arsenige Säure	7,408	6,792	6,9025
Arsensäurelösung	46,971	34,638	27,306
Zugesetztes Wasser; dessen Gew. nach dem Kochen bestimmt	18,422	33,873	56,296
Arsensäuregehalt in Procenten	45,8	32,2	20,8

13 Tage nach dem Sättigen wurden diese Lösungen analysirt und folgende Procentgehalte an $AsO_5 + AsO_3$ gefunden, den drei Lösungen entsprechend:

I.	II.	III.
47,3	33,9	22,4

Daraus lassen sich die entsprechenden Mengen arseniger Säure x, y, z folgendermaassen berechnen:

I. $45{,}8 + x : 54{,}2 = 47{,}3 : 52{,}7$,
II. $32{,}2 + y : 67{,}8 = 33{,}9 : 66{,}1$,
III. $20{,}8 + z : 79{,}2 = 22{,}4 : 77{,}6$,

woraus

$$x = 2{,}9;\ y = 2{,}6;\ z = 2{,}1;$$

also lösen:

I. 100 Th. einer 45,8procentigen Arsensäurelösung 2,9 Th. AsO_3.

II. 100 Th. einer 32,2procentigen Arsensäurelösung 2,6 Th. AsO_3.

III. 100 Th. einer 20,8procentigen Arsensäurelösung 2,1 Th. AsO_3.

23 Tage nach dem Sättigen enthielten die drei Lösungen fast dieselbe Menge arseniger Säure, nämlich die Lösungen I. und II. 1,9 Th., Lösung III. 1,8 Th. AsO_3, entsprechend 100 Th. Arsensäurelösung.

Es scheint nach diesen Versuchen, dass der Einfluss der Arsensäure auf die Löslichkeit der arsenigen Säure, welcher bei einer höheren Temperatur und kurz nach dem Sättigen nicht unbedeutend ist, nach längerer Zeit und namentlich durch Erniedrigung der Temperatur eine Abnahme erleidet, welche dahin wirkt, dass die von verschiedenen concentrirten Arsensäurelösungen aufgenommenen Mengen arseniger Säure sich ausgleichen. Die Löslichkeit der arsenigen Säure in Arsensäurelösung könnte demgemäss als eine dreigliedrige Function der Temperatur t, der Zeit z und des Concentrationsgrades c der Arsensäurelösungen gedacht werden, worin das letzte, der Concentration c proportionale Glied so beschaffen ist, dass es für kleine t oder für grosse z verschwindend klein wird, so dass in diesen Fällen die Löslichkeit der arsenigen Säure unabhängig von der Concentration der Arsensäurelösung bleibt. Die beiden ersten der Temperatur t und der Zeit z entsprechen-

den Glieder sind von c unabhängig und wachsen, das erste mit zunehmenden Werthen von t, das zweite mit abnehmenden Werthen von z.

Auch andere nicht oxydirend wirkende Säuren erhöhen die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser, so z. B. Phosphorsäure, Schwefelsäure, deren Einfluss ich zu bestimmen versuchte. Einige der gefundenen Resultate sind folgende:

Zwei Phosphorsäurelösungen von verschiedener Concentration wurden mit arseniger Säure gesättigt, ganz in derselben Weise wie die arsensauren Lösungen. 13 Tage später wurde in den gesättigten Lösungen die Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt und daraus die arsenige Säure berechnet. Die Phosphorsäurelösungen enthielten resp. 28,5 und 19,5 p.C. wasserfreie Phosphorsäure. In den mit arseniger Säure gesättigten Lösungen war der Gehalt an Phosphorsäure resp. 26,8 und 18,6 p.C. Daraus berechnet man die entsprechenden Mengen arseniger Säure x und y folgendermaassen:

$$\text{I. } 28{,}5 : 71{,}5 + x = 26{,}8 : 73{,}2;$$
$$\text{II. } 19{,}5 : 80{,}5 + y = 18{,}6 : 81{,}4;$$

woraus

$$x = 6{,}3;\ y = 4{,}8;$$

also lösen

I. 100 Th. einer 28,5 procentigen Phosphorsäurelösung 6,3 Th. As_2O_3.

II. 100 Th. einer 19,5 procentigen Phosphorsäurelösung 4,8 Th. As_2O_3.

Die aufgelösten Mengen arseniger Säure sind nahezu proportional dem Concentrationsgrade der phosphorsauren Lösungen.

23 Tage nach dem Sättigen wurde nochmals die Phosphorsäure bestimmt und es ergab sich, dass beide Lösungen fast genau dieselben Mengen arseniger Säure enthielten wie oben.

Zwei analoge Versuche mit verdünnter Schwefelsäure gaben folgende Zahlen:

I. 100 Th. einer 43,6procentigen Schwefelsäure lösten 4,3 Th. AsO_3.

II. 100 Th. einer 14,8procentigen Schwefelsäure lösten 2,1 Th. AsO_3.

Bei den Versuchen mit Phosphor- und Schwefelsäure konnte noch die directe Bestimmung der arsenigen Säure durch Fällen mit Schwefelwasserstoff als Controle benutzt werden.

X.

Ist Ammoniak ein normaler Harnbestandtheil?

Von

Dr. C. Neubauer.

In der Würzburger medicinischen Zeitschrift, Band I, p. 146, befindet sich unter dem obigen Titel ein Aufsatz von Prof. Bamberger, worin derselbe nachzuweisen sucht, dass die in letzterer Zeit von Heintz, Boussingault, de Vry und mir gemachten Angaben über den Gehalt des normalen Harns an Ammoniaksalzen wahrscheinlich auf Irrthümern beruhten. Obgleich nun in einem normalen Harn wohl nur von gebundenem Ammon die Rede sein kann, so scheint Herr Prof. Bamberger uns doch in einem anderen Sinne verstanden zu haben, denn alle seine Versuche laufen darauf hinaus, freies Ammoniak im normalen, also sauer reagirenden Harn nachzuweisen. Zu diesem Zweck werden 100—500 C.C. Urin in einem Kolben gekocht und das Destillat theils mit Platinchlorid, theils mit Hämatoxylin auf Ammoniak, freilich immer mit negativem Resultat, geprüft. Durch diesen Versuch — sagt Bamberger — glaube ich mich mit voller Sicherheit davon überzeugt zu haben, dass Ammoniak im normalen Harn auch nicht einmal spurenweise vorhanden sein kann, viel weniger in solchen Mengen wie Neubauer es gefunden zu haben behauptet. Da nun

Platinchlorid, einer ammoniakhaltigen Laboratoriums-Luft ausgesetzt, nach einiger Zeit Krystalle von Ammoniumplatinchlorid zeigte, so glaubt Bamberger, dass das von mir gefundene Ammoniak nicht dem Harn ursprünglich angehörte, sondern ebenfalls aus der Laboratoriums-Luft aufgenommen sei. Obgleich von einer Ammoniakaufnahme aus der Luft unter einer kleinen mit Quecksilber abgesperrten Glocke wohl nicht gut die Rede sein kann, so ist doch namentlich weiter zu beachten, dass der von Bamberger eingeschlagene Weg, einfaches Kochen des normalen also sauren Urins, schlechterdings nicht die Abwesenheit von Ammonsalzen, wovon doch hier nur die Rede sein kann, beweist. Die Angaben von Heintz, Boussingault, de Vry und mir sind mithin durch obige Versuche wohl nichts weniger als widerlegt.

Der von Bamberger eingeschlagene Weg, einfaches Kochen von normalem Harn und Prüfung des Destillats, hätte ihn leicht zu einem scheinbaren Ammoniakgehalt führen können, denn schon Lehmann hat vor Jahren darauf aufmerksam gemacht, dass normaler saurer Harn nach längerem Kochen leicht ein ammoniakalisches Destillat liefert. Ich habe dieselbe Beobachtung vielfach gemacht und durch directe Versuche mich von der Richtigkeit des hierfür von Lehmann angegebenen Grundes überzeugt. In der Siedhitze wirkt nach Lehmann das saure phosphorsaure Natron zerlegend auf den Harnstoff unter Ammoniakentbindung ein, es entsteht zuerst phosphorsaures Natronammon, eine Verbindung, die aber schon bei 100° C. unter Ammoniakentwickelung sich zerlegt. Es geht daher bei einer gewissen Concentration der Flüssigkeit ein ammoniakalisches Destillat über, während der Rückstand in der Retorte saurer wie zuvor reagirt. (Lehmann, physiolog. Chemie, Bd. II, p. 377.)

Ich habe zum Ueberfluss noch einmal einige Bestimmungen ausgeführt, die mir dasselbe Resultat wie früher gegeben haben, habe aber, um auch den weiteren Einwurf zu beseitigen, meine Apparate nicht im Laboratorium, sondern in einem physikalischen Saale aufgestellt. Die Methode die ich benutzte, war dieselbe wie früher:

Unter einer Glasglocke, die mit Quecksilber gesperrt war, wurden in einem flachen Gefäss 20 C.C. ganz frischer zuvor filtrirter Harn mit Kalkmilch in der Kälte zusammengebracht und das entbundene Ammoniak einmal mit titrirter Schwefelsäure, in einem zweiten Apparat mit Salzsäure deren Reinheit gesichert, aufgefangen. Durch Zurücktitriren der nicht gesättigten Schwefelsäure wurde die Menge des entbundenen Ammoniaks bestimmt; die Salzsäure lieferte nach dem Verdunsten den reinsten Salmiak.

Jede Probe blieb 48 Stunden in dem Apparat. — Es wurden folgende Resultate erhalten:

Urin	NH_3.	NH_4Cl.
vom Vormittag	0,034 p.C.	0,106 p.C.
vom Nachmittag	0,0425 „	0,134 „
v. d. Nacht	0,068 „	0,214 „

Nach Beendigung dieser Bestimmungen wurden sämmtliche Proben mit neuen Säuremengen noch einmal 24 Stunden in den Apparat gebracht, allein bei keiner war eine weitere Sättigung der Schwefelsäure zu finden. Alle diese Urine wurden unmittelbar nach der Entleerung filtrirt und befanden sich nach kurzer Zeit unter der Glocke. — Von denselben Urinmengen wurden zur weiteren Prüfung etwa 100 C.C. in einem Kolben mit wenig Kalkmilch *in der Kälte* versetzt und der Kolben darauf mit einem Kork, an dem ein befeuchtetes Stück Curcumapapier befestigt war, vorsichtig verschlossen. Schon nach wenigen Secunden bräunte sich bei allen diesen und vielen anderen Proben das Curcumapapier intensiv.

Man kann mir jetzt entgegnen: „der Aetzkalk zersetzt auch schon in der Kälte einen oder den anderen Harnbestandtheil unter Ammoniakentbindung", und da ist allerdings zuerst an den Harnstoff zu denken. Allein chemisch reiner Harnstoff wird durch Kalkmilch in der Kälte nicht zersetzt, wovon ich mich schon früher und auch jetzt wieder überzeugt habe. Eine ziemlich concentrirte Lösung von reinem Harnstoff wurde mit Kalkmilch versetzt und 48 Stunden neben Schwefelsäure unter der Glocke der Ruhe überlassen. Allein nach Ablauf dieser Zeit hatte die Säure auch nicht die geringste Abnahme erlitten; 10 C.C.

derselben verlangten vor und nach dem Versuche genau 10,2 C.C. Natronlauge zur Sättigung. So können es die Farb- und Extractivstoffe sein! — aber auch darüber habe ich schon in meiner ersten Abhandlung Versuche angeführt, die mir jetzt bei der Wiederholung dasselbe Resultat lieferten.

Von einem concentrirten Nachtharn wurden 15 C.C. gleich nach dem Erkalten in den Apparat gebracht. Eine grössere Menge desselben Urins wurde zu gleichem Volum mit einer Mischung von Bleizuckerlösung und Bleiessig versetzt, filtrirt, und von dem Filtrat 30 C.C., entsprechend 15 C.C. Harn, in einen zweiten Apparat gebracht. Nach 48 Stunden hatten beide Proben eine gleiche Menge Ammoniak entwickelt; der Harn enthielt 0,113 p.C. NH_3, entsprechend 0,35 p.C. NH_4Cl. — Als eine grössere Menge des mit Bleilösung ausgefällten Urins in einem Kolben mit Kalkmilch versetzt wurde, bräunte sich Curcumapapier in der Luft des Kolbens nach wenigen Secunden intensiv. Woher kommt nun hier das durch Kalkmilch in der Kälte entbundene Ammoniak? Der Harnstoff wird durch Kalkmilch in der Kälte nicht zersetzt, die Farb- und Extractivstoffe sind durch Blei entfernt? *So lange also im normalen mit Bleizuckerlösung und Bleiessig ausgefällten Harn kein Körper entdeckt wird, der durch Kalkmilch in der Kälte in wenigen Secunden unter Ammoniakentbindung zersetzt wird, so lange müssen wir uns von dem Gehalt des normalen, frisch entleerten Urins an Ammoniaksalzen für überzeugt halten.*

Und warum sollte auch der normale Urin keine Ammonsalze enthalten? Salmiak geht, wie ich früher schon gezeigt habe, schnell in den Urin über. Im Magensaft, sagt Lehmann (Handbuch der physiol. Chemie, 2. Aufl. p. 200), sind geringe Mengen von Salmiak mit Genauigkeit nachgewiesen. Wo kommt dieser Salmiak her und wo bleibt derselbe? Es unterliegt ferner wohl keinem Zweifel, dass wir mit manchen Nahrungsmitteln, namentlich eingemachten, gegohrenen, so z. B. Sauerkraut, Käse, Bohnen, Häringen etc., immer geringe Mengen von Ammonsalzen dem Organismus zuführen, die dann sicherlich mit dem Harn wieder entleert werden. So kann man sich

z. B. von dem Gehalt an Ammonsalzen im Sauerkraut leicht überzeugen, wenn man dasselbe mit Kalkmilch in einem Kolben kalt mischt und mit Curcumapapier prüft; es wird gar bald Bräunung eintreten.

Die pathologische Bedeutung eines ammoniakalisch entleerten Urins möchte daher wohl nicht durch das normale Vorkommen von Ammonsalzen im sauren Urin von ihrer Wichtigkeit verlieren, aber ebensowenig möchte ich dieser Thatsache eine besondere physiologische Wichtigkeit beilegen, da die Ammonsalze eines normalen, frisch mit saurer Reaction entleerten Urins wohl schwerlich von zersetztem Harnstoff abzuleiten sind.

Wiesbaden, den 26. April 1861.

XI.
Notizen.

1) *Leichte Darstellungsart des Xanthins und verwandter Stoffe aus thierischen Organen.*

Auf Grund der Beobachtung, dass Bleiessig das Xanthin nicht vollständig ausscheidet, hat Städeler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 102) sich des essigsauren Quecksilberoxyds bedient, wodurch der gewünschte Erfolg gut erreicht wird. Xanthin, Hypoxanthin und Tyrosin werden gleichzeitig niedergeschlagen und man trennt sie dann auf bekannte Art. Zur Gewinnung dieser Stoffe verfährt man folgendermassen.

Die zerhackten und mit Glaspulver oder Sand zerriebenen thierischen Organe werden mit Weingeist zu dünnem Brei angerührt, erwärmt und abgepresst, dann noch mit Wasser von 50° digerirt, abgepresst und beide Auszüge vereinigt. Weitere Auskochung ist überflüssig.

Nach Entfernung des Weingeistes durch Destillation und Abfiltriren des Eiweisses concentrirt man die Flüssigkeit und fällt sie mit Bleiessig, dann das Filtrat mit essig-

[illegible] Da in dem Bleiniederschlag un- [illegible] Xanthins sich findet, so [illegible] nur den Quecksilbernieder- [illegible] Schwefelwasserstoff zersetzt [illegible] worauf Xanthin und Hypo- [illegible] der Quecksilberniederschlag [illegible] so enthält er Kreatinin.

[illegible] Art gewonnenen Xanthins [illegible] welche der Verf. nicht [illegible] Hundefleisch 0,025 p.C., aus [illegible] Ochsenleber 0,0113 p.C., [illegible] weniger als aus der Leber [illegible] Speicheldrüsen, Hals- [illegible] Ochsen enthielten am aller- [illegible]

[illegible] des Hundefleisches erhielt [illegible] und aus dem Filtrat vom [illegible] Ochsenlendenmuskels eine [illegible] an Kreatin.

[illegible] und Jodoform.

[illegible] nach A. W. Hofmann [illegible] sehr stark auf einan- [illegible] wenn man nicht vor- [illegible] Triäthylphosphin einträgt. [illegible] klebrige Masse, die bei [illegible] Pulver wird. Durch [illegible] aus heissem Alkohol, worin [illegible] man es rein von der Zu- [illegible] $3.C_{12}H_{15}P + C_2HJ_3$. Der [illegible] Körper als das Jodid eines drei- [illegible] welches einer Triammoniumverbindung

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether, und giebt mit Jodzink eine schwer lösliche $C_{28}H_{46}P_3J_3 + 3ZnJ$, mit Silbersalzen eine Reihe anderer Verbindungen, unter denen die salzsaure mit Platinchlorid aus Salzsäure gut krystallisirt $C_{28}H_{46}P_3Cl_3 + 3PtCl_2$.

Versucht man das correspondirende Oxyd darzustellen, so erhält man bei Zusatz von Silberoxyd zum Jodid zwar eine ausnehmend alkalische Lösung, aber in dieser ist eine andere Base enthalten. Denn nach Zusatz von Jodwasserstoff scheidet sich kein schwerlösliches Salz wieder aus, sondern beim Abdampfen bilden sich glänzende Krystalle des Jodids $C_{14}H_{18}PJ$, d. i.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ (C_4H_5) \\ (C_4H_5) \\ (C_4H_5) \end{matrix}\right\} PJ$$ Methyltriäthylphosphoniumjodid.

Auf gleiche Art bildet sich bei Absättigung mit Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid die Verbindung $C_{14}H_{18}PCl + PtCl_2$. Ausser der zuletzt genannten Base entsteht noch Triäthylphosphoniumoxyd und die Zersetzung durch Silberoxyd geht daher nach folgendem Schema vor sich:

$$C_{28}H_{46}P_3J_3, 3\dot{A}g \text{ u. } 3\dot{H} = C_{14}H_{18}P\dot{O}H, 2.(C_{12}H_5PO_2) \text{ u. } 3AgJ.$$

Wendet man das Jodoform bei der Einwirkung auf das Triäthylphosphin im Ueberschuss an, so kommen andere Producte zum Vorschein.

Chloroform und Bromoform wirken wie Jodoform. Auch Allyltribromid bildet mit Triäthylphosphin eine krystallinische Verbindung. Am energischsten aber wirkt Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4, auf dasselbe.

---

3) *Verbindung des salpetersauren Aethyloxyds mit Aldehyd.*

Wenn man nach G. Nadler (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 173) gleiche Aequivalente Salpeter und ätherschwefelsaures Kali, innig gemengt, über freiem Feuer destillirt, so entweichen anfangs rothe Dämpfe, dann geht eine grünlich gelbe saure Flüssigkeit über und zuletzt erscheinen wieder rothe Dämpfe.

Wird das Destillat mit Wasser gewaschen, über kohlensaurer Magnesia rectificirt, über Chlorcalcium getrocknet und wieder destillirt, so beginnt das Sieden bei 44°, aber das Thermometer steigt schnell auf 80° und fernerhin langsam auf 87°, wobei das Meiste übergeht. Das nochmals über Magnesiacarbonat rectificirte Destillat reagirte neutral, war farblos und leicht, flüssig, roch angenehm gewürzhaft und schmeckte süss. Sein Siedepunkt war zwischen 84—86° C. Spec. Gew. = 1,0451 bei 19° C. Angezündet brannte es mit violettem innern Kegel und grüngelbem Saum. Stark über den Siedepunkt erhitzt zersetzte es sich mit Explosion.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_{14}N_2O_{14}$, in 100 Theilen

		berechnet
C	31,53	31,86
H	6,41	6,20
N	12,26	12,39
O	—	49,55.

Der Verf. nennt diese Verbindung *Acetoäthylnitrat* und betrachtet sie als aus $2(C_4H_5O\dddot{N}) + C_4H_4O_2$ bestehend.

In Wasser löst es sich nicht, mit Weingeist und Wasser gemischt und mit Silbernitrat und Ammoniak gekocht, reducirt es Silber. In wässrigem Weingeist gelöst und mit einigen Tropfen starker Kalilauge in zugeschmolzenem Rohr auf 100° erhitzt, liefert es Salpeter und Aldehydharz.

Die Entstehung des Acetoäthylnitrats aus dem salpetersauren Aether erklärt sich auf folgende Weise:

$$3.C_4H_5O\dddot{N} = H\dddot{N} + (2.(C_4H_5O\dddot{N}) + C_4H_4O_2).$$

Versucht man die entsprechende Amylverbindung auf analoge Art darzustellen, so erhält man fast nichts als salpetrigsaures Amyloxyd.

---

4) *Darstellung des Murexids.*

Unter den vielen Bereitungsmethoden dieses Farbstoffs empfiehlt Braun (*Chem. News No. 47. p. 232*) eine vorge-

schlagen, welche gute Resultate liefern soll. Sie besteht in der Verwerthung der Harnsäure des Guanos, welche ohne so starke Verunreinigung, als es sonst bei Verwendung dieses Materials zu geschehen pflegt, gewonnen wird. Das Verfahren ist kurz folgendes:

Guano wird nach Brooman zuerst mit Salzsäure ausgezogen, dann der Rückstand von je 1,12 Kilo Guano, gut ausgewaschen, mit 340 Liter Wasser und 4,48 Kilo Aetznatron in einem geräumigen Kessel gekocht. Nach 1 Stunde setzt man eine aus 1,12—1,68 Kilo bereitete Kalkmilch hinzu, wodurch die Extractivstoffe grösstentheils niedergeschlagen wurden, kocht noch ¼ Stunde und lässt dann klären. Die heisse überstehende abgezogene Flüssigkeit wird sofort mit Salzsäure übersättigt, wobei sich die Harnsäure, ein wenig gefärbt, als dichtes Pulver abscheidet. Es darf der Kalk nicht gleichzeitig mit dem Aetznatron zugesetzt werden, wie Bensch empfiehlt, sonst erleidet man Verlust an Harnsäure.

Die obige Operation wiederholt man mit geringeren Proportionen Aetznatron und Kalkmilch noch zweimal, um alle Harnsäure zu extrahiren. Der unlösliche Rückstand dient als Dünger.

Aus der nicht weiter als durch Auswaschen gereinigten Harnsäure wird das Murexid so bereitet: auf je 0,98 Kilo Säure nimmt man 1,187 Kilo Salpetersäure von 36° B., welche letztere in einem irdenen Gefäss sich befindet, und dieses wiederum schwimmt in dem kalten Wasser eines anderen. In die Salpetersäure trägt man allmählich in Portionen von je 35 Grm. die Harnsäure ein, sie auf die Oberfläche weit ausstreuend und darnach einrührend. Die bekannten Vorsichtsmaassregeln rücksichtlich der Temperaturübertretung sind einzuhalten; darum ist es auch nicht räthlich, mit grösseren als den oben angeführten Mengen Harnsäure auf einmal zu operiren.

Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Alloxan, gemengt mit unzersetzter Harnsäure und Salpetersäure, wird in einem emaillirten Gusseisengefäss zuerst vorsichtig im Sandbade erwärmt, bis neue Einwirkung beginnt, dann

vom Feuer genommen, damit sich die Masse senke, und diess so oft wiederholt, bis nach neuem Erhitzen kein Steigen mehr eintritt. Dann steigert man die Temperatur bis 110° C. und trägt in das Product der Einwirkung von 2,38 Kilo Salpetersäure auf 1,96 Kilo Harnsäure 200 Grm. Ammoniakflüssigkeit von 24° B. und entfernt nach kurzer Zeit vom Feuer. Der Inhalt des Gefässes bildet schliesslich einen rothbraunen weichen Teig, ein Gemisch aus salpetersaurem Ammoniak, Murexid und Extractivmaterien, bekannt im Handel als Murexid *in paste*. Wird derselbe mit Wasser und verdünntem Ammoniak ausgewaschen, so erhält man daraus das trockene Murexid des Handels.

---

5) *Künstliche Pseudomorphosen.*

Sowohl auf kaltem Wege, wie bei höherer Temperatur (150° C.) in zugeschmolzenen Röhren hat H. C. Sorby (*Chem. News No.* 50 *p.* 270) eine Reihe gegenseitiger Zersetzungen von Salzen bewerkstelligt, welche das Product in der Krystallform des unlöslichen der beiden Salze lieferten. Denn es wurde stets ein Krystall der einen und eine Lösung der anderen Substanz, die sich zersetzen sollten, angewendet.

So verwandelt sich ein Gypskrystall mit einer Sodalösung in kohlensauren Kalk von Gypsform; Kalkspath wird in Chlorzinklösung zu kohlensaurem Zinkoxyd von Kalkspathgestalt; Kalkspath in Kupferchloridlösung giebt kohlensaures Kupferoxyd vom Aussehen des Malachits. Wird der aus Gyps und Sodalösung gewonnene Krystall mit Eisenchlorürlösung behandelt, so bildet sich kohlensaures Eisenoxydul von Gypsform.

Schwerspath, Monate lang bei 150° mit Sodalösung behandelt, lieferte Witherit in der Gestalt des Schwerspaths; auf gleiche Weise erhielt man kohlensaures Eisenoxydul und kohlensaure Magnesia in der Gestalt des Kalkspaths, Arragonits und Witherits; und Strontianit und Witherit in der Form des Cölestins und Schwerspaths.

---

6) *Unterphosphorigsaures Chinin.*

Als Präparat des Chinins für ärztliche Zwecke braucht man jetzt in Amerika häufig das unterphosphorigsaure Salz. Dasselbe wird nach Lawr. Smith (*Chem. News No.* 49. *p.* 258) folgendermaassen bereitet.

Man löse 50 Unzen schwefelsaures Chinin in 2 Gallonen Wasser und gebe dazu 2 Unzen unterphosphorige Säure. Nachdem der Brei bis 94° C. erwärmt ist, setze man etwas weniger als die erforderliche äquivalente Menge unterphosphorigsauren Baryt hinzu, filtrire warm ab und lasse krystallisiren. Die Mutterlauge von den Krystallen dampfe man vorsichtig mit den Waschwässern des schwefelsauren Baryts ein und schliesslich werfe man die Krystalle auf ein Tuch.

Die Krystalle bestehen aus $C_{40}H_{24}N_2O_4\dot{H}\dot{P} + 2\dot{H}$.

Wenn man nicht vorsichtig abdampft, so färben sich dieselben etwas.

---

7) *Ueber die Schwefelsäure.*

Die Versuche Marignac's, nach welchen die concentrirte Schwefelsäure stets $\frac{1}{12}$ Atom Wasser mehr, als die Rechnung verlangt, enthalten und ein spec. Gewicht = 1,842 bei 12° C. besitzen soll, hat Playfair wiederholt (*Chem. News No.* 58. *Vol. III. p.* 19) mit anderen Resultaten.

Wenn Vitriolöl destillirt und hernach erhitzt wird, so erhält man eine Säure von 1,848 spec. Gew., welche 81,62 p.C. $\ddot{\dot{S}}$ enthält. Wird eine solche Säure destillirt, so geht eine Flüssigkeit von 1,840 spec. Gew. über, die 80,12 p.C. $\ddot{\dot{S}}$ enthält. Diese schwache Säure erlangt wieder ihr höheres spec. Gew. 1,848, wenn sie ½ Stunde bei 288° C. erhalten wird. Kocht man sie aber, nachdem sie dieses erlangt hatte, 2 Stunden recht heftig, so sinkt das spec. Gew. wieder auf 1,838 und ihr Gehalt auf 80,01 $\ddot{\dot{S}}$, um durch erneutes Erhitzen bis 288° C. die alte Stärke wieder anzunehmen.

XII.

roducte, welche durch Einwir- atriumamalgams auf Oxaläther gebildet werden.

Von

C. Löwig.

richt d. Schlesischen Gesellsch. f. vaterländ. Cultur 1861, Heft 1, vom Verf. mitgetheilt.)

Erste Abhandlung.

m Journal, LXXIX, 455, habe ich von einer ren Substanz gesprochen, welche durch Ein- n Natriumamalgam auf Oxaläther, neben ande- en, gebildet werde. Ich habe die Untersuchung letzten Zeit wieder aufnehmen können. Sie grössere Dimensionen angenommen, als anfäng- szusehen war; ich werde daher in einer Reihe ndlungen die gewonnenen Resultate, im Verhält- die Untersuchung voranschreitet, publiciren.

Darstellung des Oxaläthers.

die Untersuchung grosse Quantitäten Oxaläther gt, so suchte ich ein Verfahren zu ermitteln, nach m derselbe schnell und in reichlicher Menge gewon- rden kann. Ich will daher, bevor ich zu dem chen Gegenstande dieser Abhandlung übergehe, Beobachtungen mittheilen, welche ich bei der Dar- g des Oxaläthers gemacht habe. Das beste bis jetzt te Verfahren, denselben zu gewinnen, ist das von herlich angegebene. Derselbe destillirt 1 Theil terte Oxalsäure mit 6 Theilen absolutem Alkohol in mit einem Thermometer versehenen Retorte so lange, Flüssigkeit die Temperatur von 140° zeigt, giesst den übergegangenen Alkohol zurück und destillirt enem, *bis das Thermometer* auf 160° gestiegen. Die

in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit, welche grösstentheils aus Oxaläther besteht, wird nun einigemal mit Wasser geschüttelt und zuletzt über Bleioxyd rectificirt. Von 2 Theilen verwitterter Oxalsäure erhält man 1 Theil Aether. Ich habe gefunden, dass eine viel geringere Menge Weingeist vollkommen ausreicht, und bin zuletzt, nach vielen Versuchen, bei folgendem Verfahren stehen geblieben, nach welchem man nicht nur Oxaläther in reichlicher Menge, sondern gleichzeitig noch reinen Ameisenäther gewinnt. Die erste Bedingung zum Gelingen der Operation ist eine vollkommen entwässerte Oxalsäure. Ich lasse dieselbe zuerst an einem warmen Orte verwittern und erhitze sie hierauf in einer Porcellanschale über einer mässig starken Gaslampe unter fortwährendem Umrühren, bis sie anfängt zu sublimiren. Da die Dämpfe derselben stark zum Husten reizen, so muss man die Operation in einem verschlossenen, gut ziehenden Raume vornehmen. Man kann jedoch die krystallisirte Säure, ohne vorhergegangene Verwitterung, durch gelindes Erhitzen über freiem Feuer entwässern. Sie schmilzt zuerst in ihrem Krystallwasser, und die Operation ist beendigt, wenn sie bei etwas verstärkter Hitze wieder ganz trocken geworden. In einer Stunde kann man 2 Pfd. Säure entwässern. Zur Destillation wende ich keine Retorte, sondern einen mehr hohen als weiten Kolben, in welchen sogleich die entwässerte Säure gebracht wird, mit kurzem Halse an, welcher durch eine weite Destillationsröhre mit dem Liebig'schen Kühler verbunden wird. Auf 2 Pfd. krystallisirte Säure, welche ungefähr $1\frac{3}{8}$ Pfd. entwässerte geben, nehme ich $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{3}{4}$ Pfd. absoluten Weingeist oder auch Alkohol von 97—98 p.C., und den Kolben wähle ich von der Grösse, dass er bis zu $\frac{3}{4}$ von der genannten Mischung erfüllt wird. Die Destillation wird im Sandbade vorgenommen. Ist das Thermometer auf 110^0—112^0 gestiegen, so lässt man die Mischung etwas erkalten, setzt dann noch einmal so viel absoluten Weingeist zu, als übergegangen ist, und destillirt von Neuem. Zeigt das Thermometer 120^0, so wechselt man die Vorlage und setzt die Destillation bei lebhaftem Feuer fort. Der Siedpunkt erhöht sich nun ziemlich rasch, aber regelmässig

bis auf 140—144°. Nun tritt plötzlich ein lebhaftes Kochen ein und man beobachtet deutlich, dass sich Blasen einer leichtflüchtigen Verbindung aus der siedenden Flüssigkeit entwickeln. Das Thermometer bleibt nun ziemlich constant bei 145° stehen; man mässigt dann etwas das Feuer und bewirkt eine gute Abkühlung. Diess ist der Moment, in dem sich Ameisenäther nebst Kohlensäureäther bilden, während auch gleichzeitig eine kleine Menge Wasser übergeht. Ist das Thermometer langsam auf 155° gestiegen, so hört die Bildung von Ameisenäther auf. Die Temperatur der siedenden Flüssigkeit erhöht sich nun bei etwas verstärktem Feuer rasch auf 186°, und was nun übergeht, ist reiner Oxaläther. Es ist nicht nöthig, im Momente, wenn die Bildung des Ameisenäthers beginnt, die Vorlage zu wechseln, denn mit demselben destillirt ununterbrochen Oxaläther über. Hat man reine Oxalsäure genommen, so bleibt in der Retorte kein Rückstand, indem die Säure vollständig zur Bildung der Aether verbraucht wird. Jedoch ist es rathsam, wenn fast Alles übergegangen, das Destillat zu entfernen und eine neue Vorlage anzulegen. Reine Oxalsäure zu verwenden, ist aber Luxus. Die rohe, wie sie bei den Materialisten das Pfund zu 14 Sgr. zu kaufen ist, lässt sich eben so gut benutzen, nur bleibt dann ein geringer dunkelgefärbter Rückstand. Die Bildung des Oxaläthers beginnt schon bei 80°, und der Weingeist, welcher bei dieser Temperatur übergeht, enthält schon eine beträchtliche Menge gelöst, was leicht durch Schütteln mit wässerigem Ammoniak erkannt werden kann. Das Destillat, welches bei 110° übergegangen, zeigt am Aräometer nur 66—70°, was wohl von mit übergegangenem Wasser, hauptsächlich aber von aufgelöstem Oxaläther herrührt. Das erhaltene Destillat ist vollkommen farblos, besitzt einen angenehmen ätherischen Geruch, reagirt nicht sauer oder doch nur sehr schwach, und ist ein Gemenge von Ameisenäther, Oxaläther, etwas Kohlensäureäther und Weingeist. Es wird nun einer fractionirten Destillation unterworfen. Dazu kann man die Vorrichtung von Würtz benutzen, oder man setzt auf den Kolben ein hohes, schräg knieförmig gebogenes Rohr, welches in den Liebig'schen Kühler

mündet, eine Vorrichtung, welche ich angewandt habe. Was zwischen 54 und 90° übergeht, wird für sich aufgefangen. Von nun an steigt das Thermometer rasch bis zum Siedpunkt des Oxaläthers; dieses Destillat ist ein Gemenge von Kohlensäureäther und viel Oxaläther. Ist der Siedpunkt auf 185° gestiegen, so lässt man den Inhalt des Kolbens erkalten und rectificirt den darin befindlichen Oxaläther aus einer Retorte im Sandbade. Das erste Destillat wird auf dem Wasserbade rectificirt, wo der Ameisenäther grösstentheils zwischen 55 und 70° übergeht. Derselbe wird nun mit einer reichlichen Menge Chlorcalcium zusammengebracht, um den Weingeist zurückzuhalten, und dann bei gelinder Wärme abdestillirt. Derselbe siedet genau bei 55,5°, besitzt ein specifisches Gewicht von 0,917 und hat einen ausgezeichnet reinen ätherischen Geruch und Geschmack.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,613 Aether gaben:

1,090 Kohlensäure = 48,49 C.

0,464 Wasser = 8,38 H.

oder

				gefunden
6 At.	Kohlenstoff	36	48,65	48,49
6 -	Wasserstoff	6	8,11	8,38
4 -	Sauerstoff	32	43,24.	

Von 8 Pfd. oder 4000 Grm. roher Oxalsäure, welche circa 2800 Grm. entwässerte geben, erhielt ich

1800 Grm. reinen Oxaläther und

600 „ reinen Ameisenäther.

In dem zuerst übergegangenen Alkoholdestillat befindet sich aber, wie bereits bemerkt wurde, noch eine beträchtliche Menge Oxaläther gelöst.

Ich habe für eine Destillation nur 2 Pfd. rohe Oxalsäure verwandt. Ich bemerke jedoch, dass wenn die Operation gut von statten gehen soll, so muss sie ununterbrochen zu Ende geführt werden, was längstens 3 Stunden Zeit in Anspruch nimmt.

Zersetzung des Oxaläthers durch Natriumamalgam.

Das Natriumamalgam, welches zur Zersetzung des Oxaläthers dient, wende ich in einem breiartigen Zustande an. Man erhält ein solches, wenn man auf 800—1000 Grm. Quecksilber 30 Grm. Natrium nimmt. Ich erhitze das Quecksilber in einem gläsernen Kölbchen im Sandbade, setze das Natrium in kleinen Stücken zu und rühre von Zeit zu Zeit mit einem eisernen Stabe um. Wegen der stattfindenden höchst beträchtlichen Wärmeentwickelung muss man das Natrium in nicht zu grossen Stücken, aber rasch nach einander eintragen und die Operation in 4—6 Minuten beendigen. Hat sich der Kolben so weit abgekühlt, dass er mit der Hand gefasst werden kann, so bringe ich das Amalgam in eine porcellanene Reibschale, spüle den Kolben mit etwas Quecksilber nach und rühre so lange um, bis dasselbe vollständig erkaltet ist. Sollte es zu dick sein, so muss noch etwas Quecksilber zugesetzt werden, indem man die Schale in warmen Sand stellt. Ich vertheile nun das Amalgam in 2 gläserne Cylinder, so dass sich in jedem Cylinder circa 15 Grm. Natrium befinden, und übergiesse es mit einem gleichen Volumen Oxaläther. Amalgam und Oxaläther dürfen nur $\frac{1}{4}$ vom Raum des Cylinders einnehmen. Man muss ein Gefäss mit kaltem Wasser bereit halten, in welches die Cylinder gestellt werden können. Man schüttelt nun den Aether mit dem Amalgam im Anfang langsam, dann stärker und so lange, bis das Amalgam anfängt sich zu vertheilen. An der Stelle, wo das Amalgam den Aether berührt, bemerkt man eine gelbliche Färbung und sogleich die Bildung eines weissen Salzes. So wie man durch das Gefühl bemerkt, dass sich eine Wärmeentwickelung einstellt, muss der Cylinder sogleich in kaltes Wasser gestellt werden. Es ist daher zweckmässig, mit 2 Cylindern zu operiren, und während man den einen schüttelt, lässt man den anderen im kalten Wasser stehen. Man fährt nun mit dem Schütteln fort, das Amalgam vertheilt sich immer mehr in kleine Kügelchen, die Masse fängt an dick und zähe zu werden und erhält zuletzt das Ansehen der grauen Quecksilber-

salbe. Durch die feine Vertheilung des Amalgams wird das Natrium mit allen Theilen des Oxaläthers in Berührung gebracht, und operirt man vorsichtig, d. h. nimmt man sich die gehörige Zeit, so findet keine Spur einer Gasentwickelung statt und die Temperatur erhöht sich nicht über 40°. Im entgegengesetzten Falle kann sich dieselbe so bedeutend steigern, dass die Masse ins Kochen geräth unter lebhafter Entwickelung von Kohlenoxydgas und stark gelbbrauner Färbung. Aber im Verhältniss, als sich Kohlenoxyd entwickelt, erhält man weniger von den Producten, welche in dieser Abhandlung beschrieben werden sollen. Eine gelbliche Färbung kann nicht vermieden werden. Haben sich die Cylinder vollständig abgekühlt, so füllt man sie bis zu $\frac{3}{4}$ mit gewöhnlichem Aether an und rührt, ohne die Cylinder zu verschliessen, mit einem gläsernen Stabe um. Die zähe Masse vertheilt sich in dem Aether, während das Quecksilber sich auf dem Boden des Cylinders ansammelt. Nach einiger Zeit schüttelt man einigemal stark um und giesst das Aufgeschwemmte in einen grösseren Cylinder. Auf die noch nicht vertheilte Masse wird noch ein- bis zweimal Aether gebracht und auf gleiche Weise verfahren. Man lässt die trübe ätherische Flüssigkeit längere Zeit ruhig stehen und giesst die klare ätherische Lösung vom schmierigen Bodensatze ab, welcher nochmals mit Aether ausgezogen wird. Die ätherische Lösung besitzt eine hellgelbe bis dunkelgelbe Farbe. Man setzt nun derselben kleine Quantitäten Wasser zu, schüttelt sehr stark, damit die Wassertheilchen innig mit der Lösung in Berührung kommen, und fährt mit dem Wasserzusatz und Schütteln so lange fort, bis sich keine schmierige Masse mehr absondert und die ätherische Lösung sich farblos abscheidet. Sie wird dann in einen anderen Cylinder abgegossen; sollte sie noch gelblich gefärbt erscheinen, so schüttelt man sie abermals mit kleinen Mengen Wasser so lange, als das abgeschiedene Wasser noch eine gelbliche Färbung annimmt. Die gelbliche Farbe rührt von einer in dem Aether gelösten Natronverbindung her, welche vom Wasser aufgenommen wird.

Die weitere Untersuchung zerfällt nun:

1) *in die der ätherischen Lösung* und
2) *in die in Aether unlösliche und durch Wasser ausgeschiedene Masse.*

In dieser Abhandlung werde ich die Stoffe besprechen, welche sich in der ätherischen Lösung befinden, und bemerke nur, dass die in Aether nicht lösliche Masse aus *gährungsfähigem Zucker* und aus wenigstens 2 Natronsalzen besteht, deren Hauptbestandtheil oxalsaures Natron ist.

Untersuchung der ätherischen Lösung.

Man destillirt den Aether auf dem Wasserbade grösstentheils ab und überlässt den Rückstand an einem warmen Orte der freiwilligen Verdunstung. Nach einiger Zeit scheiden sich wasserhelle, stark glänzende, ausgezeichnet schöne grosse Krystalle aus, die sich durch weiteres Verdunsten fortwährend vermehren, während der noch flüssige Theil die Consistenz eines dicken gelbgefärbten Syrups annimmt. Erst nach mehreren Wochen, indem man die syrupdicke Flüssigkeit unter der Glocke über Schwefelsäure stehen lässt, nimmt die Ausscheidung der Krystalle ab. Ich gebe nun zuerst die Untersuchung der Krystalle und dann die der syrupartigen Masse.

Untersuchung der Krystalle.

Dieser Körper ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich und zeichnet sich aus durch die grosse Neigung zu krystallisiren. Die schönsten Krystalle erhält man aus der wässerigen Lösung, indem man eine nicht *ganz* gesättigte warme Lösung langsam erkalten lässt. Diess ist nöthig, wenn man schöne Krystalle erhalten will, weil die Löslichkeitsdifferenz zwischen Wasser von gewöhnlicher Temperatur und solchem von 30—40° schon sehr bedeutend ist. Ich habe Herrn Geheimen Rath Mitscherlich gebeten, die Form der Krystalle zu bestimmen. Auf den ersten Blick gleichen sie den Krystallen des chlorsauren Natrons; sie scheinen aber nicht regulär zu sein. Sie haben oft die Grösse von einem halben Zoll, sind nach allen Richtungen vollständig ausgebildet, besitzen einen ausge-

zeichneten Glanz und werden nach Monate langem Liegen nicht trübe. Sie sind geruchlos und von starkem, rein bitteren Geschmack, ähnlich dem des Salicins. Sie schmelzen bei 85° und erstarren wieder bei 80°. Wird die geschmolzene Verbindung einige Zeit der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt, so erhält man nach dem Erkalten eine dicke ölige Flüssigkeit, welche erst nach längerer Zeit erstarrt. Erhitzt man die Verbindung vorsichtig in einer etwas weiten, unten zugeschmolzenen Glasröhre, so sublimirt dieselbe und erstarrt krystallinisch an dem kalten Theile der Röhre. Wird sie aber längere Zeit in einem Oelbade einer Temperatur von 140—150° ausgesetzt, so erhält man nach dem Erkalten eine vollkommen farblose, syrupdicke, äusserst bitter schmeckende Masse, welche nicht mehr fest wird. Dabei findet kein Gewichtsverlust statt; 1,112 Grm. verloren nur wenige Mgrm. an Gewicht. Auf einem Platinblech verdampft die Verbindung vollständig Erhitzt man sie aber in einer Retorte, so kommt sie ins Sieden, das Thermometer steigt rasch über 200°, dabei destillirt fast gar nichts über, die Flüssigkeit bräunt sich aber sehr bald und verwandelt sich zuletzt in eine schwarze Masse. Die wässerige Lösung wirkt nicht auf das polarisirte Licht, sie besitzt kein Rotationsvermögen. Wird die concentrirte warme wässerige Lösung in einer zugeschmolzenen Glasröhre längere Zeit im Wasserbade der Temperatur von 100° ausgesetzt, so erleidet der Körper keine Veränderung und krystallisirt nach dem Erkalten unverändert heraus. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer auf Lakmuspapier; die Krystalle geben aber mit den Basen keine Verbindungen. Concentrirte Schwefelsäure reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Verbindung; bei 90° entwickeln sich unter Bräunung Gasblasen; in noch höherer Temperatur tritt unter reichlicher Entwickelung von Kohlenoxydgas und unter Bildung von schwefliger Säure Schwärzung ein. Nähere Angaben über die Löslichkeitsverhältnisse in Wasser, Weingeist und Aether werden später mitgetheilt werden.

Die Analyse der Krystalle gab folgende Resultate:

1) *Aus der wässrigen Lösung erhalten.*

0,509 Substanz gaben:
0,883 Kohlensäure = 47,31 C.
0,308 Wasser = 6,72 H.

0,526 Substanz gaben:
0,913 Kohlensäure = 47,34 C.
0,309 Wasser = 6,53 H.

0,529 Substanz gaben:
0,918 Kohlensäure = 47,33 C.
0,335 Wasser = 6,76 H.

2) *Aus der weingeistigen Lösung erhalten.*

0,490 Substanz gaben:
0,854 Kohlensäure = 47,53 C.
0,290 Wasser = 6,70 H.

0,509 Substanz gaben:
0,883 Kohlensäure = 47,32 C.
0,308 Wasser = 6,71 H.

Die Resultate stimmen mit der Formel: $C_{22}H_{18}O_{16}$.

22 At. C =	132	47,48	47,31	47,34	47,33	47,53	47,32
18 „ H =	18	6,47	6,72	6,53	6,79	6,70	6,71
16 „ O =	128	45,05					
	278	100,00					

Die wässrige Lösung der Krystalle giebt mit keinem in Wasser löslichen Metallsalze einen Niederschlag. Ebenso reagirt Barytwasser in der Kälte nicht auf die Verbindung; aber schon nach längerem Stehen und sogleich beim Erwärmen bildet sich ein blendend weisser Niederschlag; entsteht derselbe beim Erwärmen nicht, so muss noch mehr Barytwasser zugefügt werden. Kocht man die Lösung der Krystalle mit kohlensaurem Kali, so entweicht Kohlensäure, und lässt man eine concentrirte Kalilauge auf dieselbe einwirken, so findet, unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, eine starke Reaction statt; dabei entweicht Weingeist, unter gleichzeitiger Bildung eines Kalisalzes einer neuen Säure. Die Krystalle können daher als der Aether dieser Säure betrachtet werden. Man erhält fast die Hälfte an Weingeist von den angewandten Krystallen.

0,403 durch Chlorcalcium entwässerter Weingeist gaben:

		Weingeist.
0,762 Kohlensäure	= 51,61 C.	52,18
0,480 Wasser	= 13,22 H.	13,04

Wird die alkalische Lösung schwach mit Salpetersäure übersättigt, so giebt sie mit salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Bleioxyd, mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und salpetersaurem Quecksilberoxydul weisse Niederschläge; ferner werden gefällt schwefelsaures Kupferoxyd und Zinkoxyd, ebenso schwefelsaures Manganoxydul, aber die Niederschläge lösen sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf. Nicht gefällt werden Lösungen von Sublimat, salpetersaurem Kobalt- und Nickeloxydul, schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurer Alaunerde und Eisenchlorid, welches eine tief dunkle Farbe annimmt.

Untersuchung der neuen Säure. Zur Feststellung der Zusammensetzung der neuen Säure habe ich das Kalisalz durch directe Sättigung derselben mit chemisch reinem kohlensauren Kali dargestellt, jedoch die Säure etwas vorwalten lassen. Die Säure wurde erhalten durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff. Mit diesem Kalisalz wurde das Silber-, Blei- und Barytsalz dargestellt und dieselben der Analyse unterworfen; auch wurde die Säure selbst analysirt. Ich will noch bemerken, dass beim Erhitzen der Salze sich der gleiche Geruch entwickelt, der beim Erhitzen der weinsauren Salze beobachtet wird.

Das *Silbersalz.* Die Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd muss in der Kälte und bei abgehaltenem Lichte geschehen, weil das Silbersalz sehr bald im feuchten Zustande schwarz wird. Man bringt den Niederschlag sogleich auf das Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser rasch aus, presst ihn dann zwischen Filtrirpapier so gut wie möglich und trocknet ihn bei abgehaltenem Lichte bei einer Temperatur, die 50° nicht übersteigen darf, so lange aus, bis wiederholte Wägungen keinen Verlust mehr zeigen. Da das Silbersalz in Wasser nicht ganz unlöslich ist, so muss man das Auswaschen nicht zu lange fortsetzen.

Im getrockneten Zustande lässt es sich bei abgehaltenem Lichte ohne Zersetzung aufbewahren. In verdünnter Salpetersäure und ebenso in der überschüssigen Säure des Salzes löst sich das Salz leicht auf, und lässt man die letztere Lösung einige Zeit stehen, so erhält man einen schönen Silberspiegel.

Die Bestimmung des Silbers geschieht am besten durch vorsichtiges Erhitzen. Wendet man das Salz in Pulverform an und erhitzt man auch noch so lange, so verpufft es auf einmal, wodurch leicht etwas Silber verloren gehen kann. Nimmt man es aber in zusammenhängenden Stücken, wie es nach dem Auspressen auf dem Filter zurückbleibt, und erhitzt man mit der kleinsten Flamme einer Bunsen'schen Lampe, so brennt es ganz ruhig ab. Aber immer ist es rathsam, eine nicht zu kleine Platinschale zu nehmen. Ich habe auch Silberbestimmungen durch Auflösen des Salzes in verdünnter Salpetersäure und Fällen durch Salzsäure gemacht, aber nach dieser Methode fast immer etwas weniger Silber erhalten.

0,507 Salz gaben:
0,316 Silber = 62,33 Ag.
0,738 Salz gaben:
0,464 Silber = 62,87 Ag.
0,703 Sslz gaben:
0,441 Silber = 62,73 Ag.
1,178 Salz gaben:
0,518 Kohlensäure = 11,99 C.
0,080 Wasser = 0,75 H.
1,067 Salz gaben:
0,448 Kohlensäure = 11,45 C.
0,089 Wasser = 0,82 H.

Silbersalz von einer anderen Bereitung durch Auflösen der Krystalle in verdünnter Kalilösung, Verdunsten des Weingeistes, dann genaue Sättigung mit verdünnter Salpetersäure und Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten, gab folgende Resultate:

0,376 Salz gaben:
0,237 Silber = 63,03 Ag.
0,424 Salz gaben:
0,267 Silber = 62,97 Ag.
0,583 Salz gaben:
0,368 Silber = 63,04 Ag.

Diese Resultate stimmen zu der Formel:

$$Ag_3C_{10}H_3O_{16} = 3AgO + C_{10}H_3O_{13}.$$

3 At.	Ag	= 324	62,91	62,87	62,97	63,03	63,04
10 „	C	= 60	11,65	11,99	1,45		
3 „	H	= 3	0,58	0,75	0,82		
16 „	O	= 128	24,85				
		515	100,00				

Demnach ist die Säure dreibasisch, und wenn das Silbersalz wasserfrei ist, die Zusammensetzung der wasserfreien Säure: $C_{10}H_3O_{13}$. Ich werde später eines Kalisalzes erwähnen, welches der Formel $2KO,HO,C_{10}H_3O_{13}$ entspricht. Fällt man die Lösung dieses Salzes mit salpetersaurem Silber aus, so erhält man einen weissen Niederschlag, der sich sehr leicht schwärzt, daher so rasch wie möglich getrocknet werden muss. Dieses Salz ist leichter in Wasser löslich als das vorige, und aus der Lösung scheidet sich sehr bald metallisches Silber aus.

0,780 dieses Salzes gaben:
0,477 Silber = 53,46 Ag,

oder:

2 At.	Ag	= 216	52,94	$2AgO,HO,C_{10}H_3O_{13}$.
10 „	C	= 60		
4 „	H	= 4		
16 „	O	= 128		
		408		

Das *Bleisalz*. Das dreibasische oder normale Bleisalz erhält man, wenn zu der warmen Lösung des auf die oben angegebene Weise erhaltenen Kalisalzes unter beständigem Umrühren eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd gesetzt wird. Man lässt den Niederschlag längere Zeit mit der Flüssigkeit auf dem Wasserbade stehen, wodurch er dichter wird. In heissem Wasser ist das Salz nicht ganz unlöslich, man muss es daher mit kaltem Wasser auswaschen, in welchem es ebenso unlöslich ist, wie das *oxalsaure* Bleioxyd. Nach dem Trocknen erscheint es als

ein blendend weisses Pulver. Zur Bleibestimmung wurde das Salz in einem Glaskolben mit rauchender Salpetersäure digerirt. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört, wurde die salpetersaure Lösung in einer etwas geräumigen Platinschale unter Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure zuerst auf dem Wasserbade verdunstet, hierauf auf der Lampe die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand geglüht. Das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd ist dann blendend weiss.

Das bei 100° getrocknete Bleisalz gab folgende Resultate:

0,443 Salz gaben:
0,395 schwefels. Bleioxyd = 65,62 PbO.
0,241 Salz gaben:
0,214 schwefels. Bleioxyd = 65,35 PbO.
1,173 Salz gaben:
0,470 Kohlensäure = 10,93 C.
0,101 Wasser = 0,95 H.
1,706 Salz gaben:
0,706 Kohlensäure = 10,95 C.
0,130 Wasser = 0,82 H.

Diese Zahlen stimmen zu der Formel:

$$3PbO, C_{10}H_4O_{14}.$$

3	At.	PbO	= 334,5	65,53	65,62	65,62	65,35
10	„	C	= 60	11,75	10,93	10,95	
4	„	H	= 4	0,59	0,95	0,82	
14	„	O	= 112	22,13			
			510,5	100,00			

Das Bleisalz scheint daher bei 100° noch ein Atom Wasser zu enthalten.

Wird dasselbe Salz längere Zeit einer Temperatur von 110° ausgesetzt, so erhält man folgende Bleimengen:

0,523 Salz gaben:
0,475 schwefels. Bleioxyd = 66,81 PbO.
0,554 Salz gaben:
0,503 schwefels. Bleioxyd = 66,83 PbO.

Nach der Formel $3PbO, C_{10}H_3O_{13}$ besteht das Salz aus:

3 At.	PbO	=	334,5	66,70	66,81	66,83
10 „	C	=	60	11,99		
3 „	H	=	3	0,59		
13 „	O	=	104	20,92		
			501,5	100,00		

Ein *anderes Bleisalz* wird erhalten, wenn die wässrige Lösung der Krystalle längere Zeit mit einer Bleizuckerlösung erwärmt wird, unter Freiwerdung von Essigsäure. Die Trübung stellt sich sehr bald ein, und nach einigen Minuten entsteht ein starker weisser, voluminöser Niederschlag.

0,287 bei 100° getrocknetes Salz gaben:
0,276 schwefels. Bleioxyd = 70,77 PbO.

0,466 Salz gaben:
0,447 schwefels. Bleioxyd = 70,62 PbO.

0,471 Salz gaben:
0,452 schwefels. Bleioxyd = 70,63 PbO.

1,130 Salz gaben:
0,428 Kohlensäure = 10,33 C.
0,079 Wasser = 0,78 H.

Oder:

7 At.	PbO	=	780	70,60	70,77	70,62	70,63
20 „	C	=	120	10,85	10,33		
5 „	H	=	5	0,45	0,78		
25 „	O	=	200	18,10			
			1105	100,00			

Dieses Salz ist daher ein basisches und kann betrachtet werden bestehend aus:

$$3PbO, C_{10}H_8O_{13} + 4PbO, C_{10}H_2O_{12}.$$

Es würde demnach noch *ein* Atom Wasser aus den Bestandtheilen der Säure austreten und durch *ein* Atom Bleioxyd ersetzt werden.

Das *Barytsalz*. Man erhält das Barytsalz entweder durch Fällung des normalen Kalisalzes mit Chlorbaryum in der Wärme oder unmittelbar aus den Krystallen, indem man die wässrige Lösung derselben mit einer frisch bereiteten warmen Barytlösung in einem Kolben einige Zeit kocht. Nimmt man zu wenig Barytlösung, so bildet sich ein lösliches saures Salz; wird dann mehr Barytlösung zugesetzt, so entsteht ein blendend weisser Niederschlag. Die Zersetzung ist beendigt, wenn eine abfiltrirte Probe

mit Barytwasser keinen Niederschlag mehr hervorbringt. Man füllt nun den Kolben mit ausgekochtem Wasser vollständig an, lässt absetzen, giesst die klare Flüssigkeit vom Niederschlage ab und wiederholt das Auswaschen auf gleiche Weise 5—6 Mal. Da das Barytsalz in verdünnter Essigsäure nicht löslich ist, so kann man dem zweiten Waschwasser etwas Essigsäure zusetzen, um den kohlensauren Baryt, der sich gebildet haben könnte, zu entfernen. Man wäscht nun den Niederschlag auf dem Filter noch vollständig aus und trocknet ihn bei 100°.

Die Barytbestimmung lässt sich sehr leicht auf die Weise ausführen, dass man das Salz so lange in einem Platintiegel glüht, bis der zurückgebliebene kohlensaure Baryt vollkommen weiss erscheint. Auch kann man das Salz in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure übergiessen und im Anfange auf dem Wasserbade so lange gelinde erhitzen, bis keine Gasblasen mehr entweichen. Man erhitzt dann über der kleinsten Gasflamme so lange, bis die Schwefelsäure grösstentheils verdampft ist, und glüht zuletzt. Hat man nicht zu wenig Schwefelsäure genommen, so ist der erhaltene schwefelsaure Baryt ganz weiss.

0,707 Salz gaben:
0,518 kohlens. Baryt = 57,25 BaO.

0,520 Salz gaben:
0,385 kohlens. Baryt = 57,35 BaO.

0,386 Salz gaben:
0,259 kohlens. Baryt = 57,42 BaO.

0,675 Salz gaben:
0,502 kohlens. Baryt = 57,71 BaO.

1,304 Salz gaben:
0,480 Kohlensäure und
0,218 Kohlensäure in Verbindung mit Baryt
0,698 Kohlensäure = 14,61 C.

0,704 Salz gaben:
0,258 Kohlensäure und
0,118 Kohlensäure in Verbindung mit Baryt
0,376 Kohlensäure = 14,56 C.
0,135 Wasser = 1,15 H.

Oder:

3	At.	BaO	= 228	57,72	57,25	57,35	57,42	57,71
10	„	C	= 60	15,11	14,61	14,56		
3	„	H	= 3	0,76	1,15			
13	„	O	= 104	26,41				
			395	100,00				

0,402 Salz bei 110° getrocknet gaben:
0,354 schwefels. Baryt = 57,71 BaO.

Dasselbe Salz, einer Temperatur von 175° ausgesetzt, färbte sich schwach gelb und gab 58,8 Baryt; es war also noch Wasser aus der Säure ausgetreten.

Das *Kalksalz* wurde durch Zersetzung des normalen Kalisalzes mit Chlorcalcium in der Wärme dargestellt. Es stellt ein blendend weisses, lockeres Pulver dar.

0,607 bei 100° getrocknetes Salz gaben:
0,336 kohlensauren Kalk = 30,99 CaO.

Die Formel $3CaO + C_{10}H_3O_{13} + 2$ aq. verlangt 31,21 CaO.

Das *normale Kalisalz*, $3KO, C_{10}H_3O_{13}$, erhält man am besten direct durch Sättigen der Säure mit reinem kohlensauren Kali. Nach dem Verdunsten auf dem Wasserbade bleibt eine gummiartige Masse zurück, welche nach längerem Stehen unter der Glocke über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Bei 100° trocknet das Salz zu einer weissen, porösen Masse ein. Das so lange bei 100° getrocknete Salz, bis kein Verlust mehr beobachtet wurde, gab 44,39 p.C. Kali, während die Formel $3KO, C_{10}H_3O_{13}$ 45,88 p.C. verlangt. Das Salz enthielt aber etwas überschüssige Säure. Die Bestimmung des Kalis geschah als schwefelsaures Kali. Das Salz wurde zuerst in einer Platinschale verkohlt. Dasselbe zersetzt sich schon bei einer Temperatur von 130°.

Ein *saures Kalisalz* nach der Formel $2KO, HO, C_{10}H_3O_{13}$ erhält man durch Zersetzung der Krystalle mit einer Lösung von Kali in absolutem Weingeist. Das Salz scheidet sich als eine zähe Masse aus; man wäscht es mehrmals mit absolutem Weingeist und erhitzt es auf dem Wasserbade, bis sämmtlicher Weingeist verdampft ist. Man zerreibt es dann und lässt es längere Zeit über Schwefelsäure unter der Glocke stehen. Es ist blendend weiss und wird *an der Luft* feucht.

1,017 Salz gaben:

0,664 schwefelsaures Kali = 35,31 KO.

2 At.	KO	=	94,4	34,91	35,31
1 „	HO	=	9	3,33	
10 „	C	=	60	22,12	
3 „	H	=	3	1,11	
13 „	O	=	104	38,53	
			270,4	100,00	

Auch das *dreibasische Natronsalz* ist sehr leicht löslich und schwierig krystallisirbar; es zersetzt sich schon bei 130°.

Die *reine Säure* erhält man durch Zersetzung des normalen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Die Krystalle werden mit einer mässig concentrirten Kalilösung so lange erwärmt, bis der Weingeist verdunstet ist. Man übersättigt dann schwach mit verdünnter Salpetersäure, verdünnt stark mit Wasser, erhitzt bis zum Kochen und setzt eine warme Lösung einer äquivalenten Menge von salpetersaurem Bleioxyd hinzu. Man hält die Flüssigkeit mit dem Niederschlag einige Zeit im Kochen, wodurch er dicht wird und leicht mit kaltem Wasser ausgewaschen werden kann. Man vertheilt nun den Niederschlag im Wasser, zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff und dampft die wässrige Lösung der Säure auf dem Wasserbade bei mässiger Wärme so weit ein, bis sie nach dem Erkalten eine dickliche Consistenz annimmt. Die so weit concentrirte Lösung bringt man nun unter die Glocke über Schwefelsäure. Nach einiger Zeit krystallisirt die Säure und zuletzt erstarrt das Ganze zu einer krystallinischen Masse und wird so trocken, dass sie zerrieben werden kann. Sie stellt dann ein blendend weisses Pulver dar. In Wasser ist die Säure äusserst leicht löslich und zerfliesst bald an der Luft; auch vom Weingeist wird sie in grosser Menge aufgenommen. Sie besitzt einen reinen, stark sauren Geschmack, ähnlich dem der Weinsäure, ohne die Zähne stumpf zu machen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade wird sie weich; nur ein wenig stärker erhitzt, färbt sie sich dunkel, sie bläht sich dann auf unter Verbreitung eines Geruches *gleich dem*, welcher beim Erhitzen der

Weinsäure beobachtet wird, verkohlt und verbrennt mit schwach leuchtender Flamme ohne Rückstand.

Die bei 100° getrocknete und noch mehrere Tage unter der Glocke über Schwefelsäure gestandene Säure ist das Hydrat.

0,470 Säure gaben:

0,530 Kohlensäure = 30,78 C.
0,153 Wasser = 3,51 H.

0,876 Säure gaben:

0,992 Kohlensäure = 30,91 C.
0,276 Wasser = 3,48 H.

oder:

10 At.	C	= 60	30,93	30,78	30,91
6 „	H	= 6	3,09	3,48	3,51
16 „	O	= 128	55,98		
		194	100,00		

$= 3HO, C_{10}H_3O_{13}$.

Ich wende mich nun wieder zu den Krystallen. Zieht man von der empirischen Formel derselben: $C_{22}H_{18}O_{16}$ 3 At. Aethyloxyd $= C_{12}H_{15}O_3$ ab, so erhält man $C_{10}H_3O_{13}$; diess ist die Zusammensetzung der wasserfreien Säure, und die Krystalle erscheinen demnach als der normale Aether derselben $= 3AeO, C_{10}H_3O_{13}$. Versuche, die Krystalle durch Zersetzung des Silbersalzes mit Jodäthyl wieder zu gewinnen, gaben jedoch ein negatives Resultat; ich erhielt einen dickflüssigen nicht krystallisirbaren Aether. Auffallend ist jedenfalls die Beständigkeit der Krystalle in der wässrigen Lösung; es ist diess keine Eigenschaft der Aetherarten mit starken Säuren, zu welchen jenfalls die neue Säure gehört, und die in ihrer Verwandtschaft zu den Basen der Weinsäure nicht nachsteht. Es ist bekannt, dass Oxaläther, Weinäther etc. schon bei längerem Verweilen unter kaltem Wasser sich vollständig zerlegen; aber ich habe schon oben angeführt, dass man die wässrige Lösung der Krystalle lange Zeit einer Temperatur von 100° aussetzen kann, ohne dass sie irgend eine Zersetzung erleiden, ja man erhält sie am schönsten aus der wässrigen Lösung krystallisirt. Auch die leichte Löslichkeit derselben, besonders in warmem Wasser, ist kein Ver-

halten, wodurch sich die zusammengesetzten Aether auszeichnen. Damit will ich jedoch nicht behaupten, dass nicht der einfachste Ausdruck für die Krystalle die Formel: $3AeO + C_{10}H_3O_{13}$ ist.

Ich wende mich nun zur Untersuchung der syrupartigen Masse.

Untersuchung der syrupdicken Masse.

Die syrupdicke, gelbgefärbte Masse, welche zurückbleibt, wenn nach längerem Stehen nur noch eine langsame Ausscheidung von Krystallen stattfindet, ist ein Gemenge von wenigstens 2 Verbindungen und enthält immer noch von der krystallisirbaren Substanz gelöst. Auch kann sie noch unzersetzten Oxaläther enthalten, was durch Schütteln mit wässrigem Ammoniak sogleich zu erkennen ist. In dem angegebenen Verhältniss von Natriumamalgam und Oxaläther ist jedoch das Natrium im Ueberschuss vorhanden, und ich habe nur einmal in der genannten Masse eine kleine Menge davon nachweisen können. Da die eine von den verhandenen Verbindungen, und gerade die, welche in grösster Menge zugegen, nicht flüchtig ist, sie sich aber gegen Auflösungsmittel, so weit ich erforschen konnte, gleich verhalten, so ist die Trennung mit Schwierigkeiten verbunden, welche ich bis jetzt noch nicht überwunden habe. Nur wenn man die flüchtigen Verbindungen, deren Siedepunkt aber weit über 100° liegt, opfert, kann man die nicht flüchtige rein erhalten. Die folgenden Angaben beziehen sich nur auf die letztere. Ich habe jedoch Grund, zu vermuthen, dass unter den flüchtigen Verbindungen sich kohlensaurer Aether befindet, vielleicht auch nur allein zugegen ist; denn zersetzt man die Masse mit einer Lösung von Kali in absolutem Alkohol, vermischt man dann mit Wasser und dampft den Alkohol ab, so entwickelt sich auf Zusatz von Säure eine beträchtliche Menge Kohlensäure. Man lässt nun das Gemenge mehrere Tage in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade, oder so lange stehen, bis keine Abnahme mehr beobachtet wird. Den Rückstand schüttelt man ein bis zwei Mal mit dem gleichen Volumen warmen Wassers. Obschon

die dickflüssige Verbindung in warmem Wasser nicht unlöslich ist, so lösen sich doch die Krystalle viel leichter, so dass auf diese Weise die letzten Antheile derselben der Masse entzogen werden können. Man löst nun den zurückgebliebenen Theil in einer grossen Menge heissem Wasser und schüttelt die Lösung nach dem Erkalten mit Aether. Von der ätherischen Flüssigkeit wird der Aether abdestillirt und der Rückstand *ein* bis *zwei* Mal auf gleiche Weise behandelt. Die so gereinigte Substanz lässt man so lange auf dem Wasserbade stehen, bis sie nichts mehr an Gewicht verliert.

So gereinigt stellt die Verbindung eine schwach gelb gefärbte ölige Flüssigkeit dar. Beim Erwärmen wird sie dünnflüssig, sie ist geruchlos und von penetrant bitterem Geschmack; sie fühlt sich fettig an und bewirkt auf Papier einen Fettflecken, der durch Erwärmen nicht verschwindet. Mit Weingeist und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. Sie ist schwerer als Wasser; in der Kälte wird sie von demselben nur in geringer Menge aufgenommen, von heissem Wasser aber ziemlich reichlich gelöst. Auf Platinblech verdampft sie ohne Rückstand, entzündet sich und verbrennt mit bläulicher Flamme. Erhitzt man die Verbindung in einer Retorte, so zeigen sich die gleichen Erscheinungen wie bei dem Erhitzen der Krystalle.

0,738 Substanz gaben:
1,314 Kohlensäure = 48,56 C.
0,422 Wasser = 6,35 H.

0,796 Substanz gaben:
1,414 Kohlensäure = 48,44 C.
0,470 Wasser = 6,56 H.

Die Verbindung wurde nochmals durch Auflösen in heissem Wasser und Schütteln mit Aether gereinigt.

0,588 Substanz gaben:
1,024 Kohlensäure = 47,45 C.
0,348 Wasser = 6,57 H.

0,810 Substanz gaben:
1,411 Kohlensäure = 47,48 C.
0,480 Wasser = 6,66 H.

Diess ist aber genau die Zusammensetzung der Krystalle. Dieselben enthalten nach der Formel 47,48 C und 6,47 H.

In den Reactionen stimmt die Verbindung ebenfalls ganz mit denen der Krystalle überein. Bringt man sie mit einer concentrirten Kalilösung zusammen, so ist die Zersetzung so heftig, dass der Weingeist unter Sieden abdestillirt. Ist die Verbindung nicht ganz rein, hat sie eine etwas stark gelbe Farbe, so färbt sich die alkalische Lösung tief dunkelbraun und es scheidet sich ein Theil der färbenden Substanz als eine fast schwarze, schmierige Masse aus; diess ist nicht der Fall, wenn die Verbindung rein und wo möglich farblos ist. Die Substanz, welche zu den ersten 2 Analysen verwandt wurde, zeigte noch diese Reaction. Durch Auflösen in Wasser und Schütteln mit Aether bleibt das Färbende im Wasser zurück. Ohne Zweifel ist es diese braune Substanz, welche sogleich bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf den Oxaläther die gelbe Farbe bedingt. Sie ist auch dadurch charakterisirt, dass sie sehr leicht Silbersalze reducirt.

Zur Darstellung der Salze wurde ebenfalls die reine Säure durch Zersetzung des Bleisalzes dargestellt und wie oben bei den Krystallen angegeben verfahren.

Das *Silbersalz.*

0,480 Salz gaben:
0,301 Silber = 62,71 Ag.

0,462 Salz gaben:
0,292 Silber = 62,93 Ag.

0,426 Salz gaben:
0,267 Silber = 62,69 Ag.

oder:

3 At. AgO	= 348	62,91 Ag.
1 „ Säure	= 167	
	515	

Das *Bleisalz*, mit salpetersaurem Bleioxyd erhalten und bei 110° getrocknet.

0,513 Salz gaben:
0,464 schwefelsaures Bleioxyd = 66,78 PbO.

0,620 Salz gaben:
0,563 schwefelsaures Bleioxyd = 66,75 PbO.

1,315 Salz gaben:

0,534 Kohlensäure = 11,08 C.

0,093 Wasser = 0,79 H.

3 At.	PbO	=	334,5	66,70	66,78	66,75
10 „	C	=	60	11,99	11,08	
3 „	H	=	3	0,59	0,79	
13 „	O	=	104	20,92		
			501,5	100,00		

Das *Barytsalz*, bei 110° getrocknet.

0,625 Salz gaben:

0,465 kohlensauren Baryt = 57,68 BaO.

Das wasserfreie Salz enthielt 57,72 BaO.

Die *reine Säure*, durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten, kommt ebenfalls in allen Verhältnissen mit der aus den Krystallen erhaltenen überein, so dass an der Identität beider nicht gezweifelt werden kann. Ich habe bei den Krystallen angegeben, dass, wenn man dieselben längere Zeit einer Temperatur von 140—150° aussetzt, die Verbindung nach dem Erkalten nicht mehr fest wird; sie kommt dann, was die äusseren Verhältnisse anbetrifft, ganz mit der soeben beschriebenen überein, woraus folgt, dass der Aether der Säure in 2 verschiedenen Modificationen, in einer festen und einer flüssigen, auftritt.

Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

Die Krystalle	$3AeO, C_{10}H_3O_{13}$.
Das Silbersalz	$3AgO, C_{10}H_3O_{13}$.
Das saure Silbersalz	$2AgO, HO, C_{10}H_3O_{13}$.
Das Bleisalz	$3PbO, C_{10}H_3O_{13}$.
Das basische Bleisalz	$7PbO, C_{20}H_5O_{25}$.
Das Barytsalz	$3BaO, C_{10}H_3O_{13}$.
Das Kalksalz	$3CaO, C_{10}H_3O_{13} + 2$ aq.
Das Kalisalz	$3KO, C_{10}H_3O_{13}$.
Das saure Kalisalz	$2KO, HO, C_{10}H_3O_{13}$.

Diese Versuche mögen vorläufig genügen zur Charakterisirung der Säure und ihrer Verbindungen mit dem Aethyloxyd. Die zweite Abhandlung wird die Resultate der näheren Untersuchung der Säure, deren Zersetzungsproducte und Salze enthalten. Ich schlage vor, die neue

Säure *Desoxalsäure* zu nennen. Unter allen organischen Säuren hat dieselbe die grösste Aehnlichkeit mit den sogenannten Fruchtsäuren, namentlich mit der Aepfelsäure, zu denen sie jedenfalls gerechnet werden muss. Von der Aepfelsäure und Weinsäure unterscheidet sie sich aber dadurch, dass sie nicht zweibasisch, sondern, wie die Citronensäure, dreibasisch ist. So lange die Eigenschaften der Säure und besonders ihre Zersetzungsproducte nicht näher ermittelt sind, halte ich es für gerechtfertigt, ihre Zusammensetzung nur durch die empirische Formel auszudrücken.

Eine genaue Einsicht in den Zersetzungsprocess, welcher durch die Einwirkung des Natriumamalgams auf den Oxaläther stattfindet, lässt sich erst gewinnen, wenn sämmtliche Producte bekannt sind, welche gleichzeitig durch denselben gebildet werden. Was jedoch die Bildung der neuen Säure anbetrifft, so erfolgt dieselbe zweifellos durch Desoxydation der Oxalsäure, wesshalb ich auch für dieselbe den Namen Desoxalsäure gewählt habe. Ich glaube nicht, dass in der durch die Einwirkung des Amalgams auf den Oxaläther entstandenen Masse die Säure schon als solche enthalten ist; der Wasserstoff müsste dann aus dem Aethyloxyd stammen, was zwar nicht unmöglich, aber nicht wahrscheinlich ist. Die Zusammensetzung derselben lässt sich auch ausdrücken mit: $C_{10}O_{10} + 3HO = C_{10}H_3O_{13}$. Ich vermuthe desshalb, dass sich die Säure erst bildet, wenn die Masse mit wasserhaltigem Aether und Wasser in Berührung kommt. Wie bereits erwähnt, enthält die durch Wasser aus der ätherischen Flüssigkeit ausgeschiedene schmierige Masse jedenfalls 2 Natronsalze, nämlich das schwer lösliche oxalsaure Natron und ein in Wasser leicht lösliches Salz. Nimmt man an, es entstehe neben anderen Producten aus dem Oxaläther das mit dem Kohlenoxyd polymere Radical $C_{10}O_{10}$, mit welchem 3 Atome Aether-Natron sich vereinigen, so hat man $C_{10}O_{10} + 3(AeO, NaO)$; kommt diese Verbindung mit Wasser in Berührung, so kann sie durch Aufnahme von 3 At. Wasser zerfallen in $C_{10}H_3O_{13}$, 3AeO, unter Abscheidung von 3NaO,

welches sogleich zur Bildung von Natronsalzen verwandt wird; ich enthalte mich jedoch über die Zusammensetzung der zuerst erhaltenen Masse aller weiteren Vermuthungen, deren Richtigkeit wohl kaum durch directe Versuche sich ermitteln lässt. Nur so viel steht fest, die Säure entsteht durch Reduction der Oxalsäure, und in dieser Beziehung scheint mir die Bildung derselben eine allgemeine physiologische Bedeutung zu haben, indem sie Aufschluss über die Bildung der Fruchtsäuren in dem Pflanzenreiche geben kann. Ebenso wie aus der Oxalsäure kann die Säure auch durch Reduction der Kohlensäure entstehen, und es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Kohlensäure das erste Material zur Bildung von Oxalsäure ist: $C_2O_4 - O = C_2O_3$. Ebenso wie die Desoxalsäure aus der Oxalsäure kann Aepfelsäure aus der Ameisensäure hervorgehen: $C_8H_4O_{12} - O_4 = C_8H_4O_8$. Wenn ich mich nicht irre, so war es Liebig, welcher schon vor vielen Jahren die Vermuthung ausgesprochen, dass die Oxalsäure die primitive Säure sei, aus welcher die höheren Fruchtsäuren entstehen. Aber Oxalsäure und Ameisensäure gehören zu den niedrigsten Gliedern in der Reihe der organischen Säuren überhaupt. Wie in dem vorliegenden Falle das Natrium die Reduction der Oxalsäure bedingt, erfolgt dieselbe in dem Pflanzenreiche durch das Sonnenlicht bei Anwesenheit von Basen unter Ausscheidung des Sauerstoffs. Es gehört wohl nicht in das Reich der Ungereimtheiten, wenn man annimmt, dass bei der Bildung der Fruchtsäuren aus der von den Pflanzen aufgenommenen Kohlensäure bei Anwesenheit von Wasser zuerst Oxalsäure und Ameisensäure entstehen, und diese dann durch weitere Reduction und polymere Umsetzungen in die höheren Fruchtsäuren umgewandelt werden, Daraus würde dann weiter folgen, dass ihre Bildung in der Natur sehr einfach von statten geht und sich dieselbe kaum die Mühe giebt, sie in einer Weise zu combiniren, wie man aus den Formeln schliessen sollte, welche man in der letzten Zeit über deren Zusammensetzung aufgestellt hat. Die Aufgabe der Wissenschaft ist: Klarheit und Einfachheit in die Masse der Thatsachen zu bringen. Dieses Ziel wird aber sicher nicht erreicht,

wenn man glaubt, jede Veränderung, welche eine organische Verbindung unter den verschiedenartigsten Einflüssen erleiden kann, durch die Formel ausdrücken zu müssen, und hoffentlich wird die Zeit wieder kommen, in der man immer mehr einsehen wird, dass das Wesen der Chemie doch noch wo anders zu suchen ist, als in Formelmacherei. Aber als guter preussischer Unterthan halte ich an dem Grundsatze fest, dass auch im Reiche der Wissenschaft Jeder nach seiner Façon muss selig werden können, d. h. dass Jedem gestattet sein muss, sich die Resultate derselben nach seiner besonderen Anschauungsweise zurecht zu legen, und so ist es denn meine Meinung, dass die Radicaltheorie in ihrer ursprünglichen Form, jedoch mit den Modificationen, welche der Fortschritt der Wissenschaft unumgänglich nöthig macht, auch heute noch vollkommen ausreicht zur Erklärung der chemischen Thatsachen; dass sie stets einen einfachen Ausdruck wählt und keiner individuellen Betrachtungsweise vorgreift, ist ein Vorzug, den sie vor jeder anderen Theorie voraus hat.

XIII.

Notiz über phosphorisches Leuchten des Fleisches.

Von

W. Hankel.

(Aus d. Berichten d. Königl. sächs. Gesellschaft d. Wissensch. 1861.)

Die bekannt gewordenen Fälle, wo ein phosphorisches Leuchten des Fleisches von Säugethieren beobachtet worden, scheinen nicht sehr zahlreich zu sein. Einige wenige ältere Beobachtungen über diesen Gegenstand finden sich in dem Werke über die Phosphorescenz der Körper von Placidus Heinrich (III, p. 382) und in Gmelin's Chemie (I, p. 180) zusammengestellt; diesen ist noch die

im Jahre 1853 von Heller in Wien gemachte Mittheilung über Würste, welche im Finstern ein sehr helles, über ihre ganze Oberfläche ausgedehntes grünes Licht verbreiteten hinzuzufügen. (Heller, Archiv für phys. u. pathol. Chemie und Mikroskopie, Jahrg. 1853, Heft 1; Fechner, Centralbl. 1853, p. 807.) Es dürfte daher die folgende Notiz, nicht ganz ohne Interesse sein.

In der Mitte des Januar dieses Jahres war an einem Sonnabend von einem der grössten Fleischer Leipzigs gehacktes Rind- und Schweinefleisch gekauft worden. Die beiden Fleischarten, noch gesondert, aber, wenigstens das Schweinefleisch, mit Salz und Kümmel bereits vermengt, sollten am Sonntag zur Mahlzeit zubereitet werden. Als die Magd am Morgen die Schüssel mit dem Fleische aus der etwas dunklen Speisekammer herausnahm, fand sie den einen Theil des Fleisches leuchtend, worauf die Schüssel mit ihrem Inhalte mir übersandt wurde.

Eine sofort vorgenommene Untersuchung ergab nun, dass bloss das Schweinefleisch, nicht aber das Rindfleisch leuchtete, und durch mikroskopische Beobachtungen wurde festgestellt, dass weder Infusorien noch Kryptogamen an dem leuchtenden Fleische nachzuweisen waren. Das Fleisch erschien frisch und ohne fauligen Geruch; auch habe ich an diesem Tage keine Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde wahrgenommen, die vielmehr erst am Montag Abend, nachdem das Fleisch am Sonntag mehrere Stunden lang in der warmen Stube gestanden hatte, sich zeigten.

Als nach Eintritt der Nacht die Untersuchung von Neuem begonnen wurde, hatte die Intensität des Leuchtens zugenommen, und schien während des Verbleibens in der warmen Stube im Laufe der nächsten Stunden noch beträchtlich zu wachsen. Das Licht war silberweiss, und sein Glanz so stark, dass man in dem sonst völlig dunklen Raume die in der Nähe des Fleisches liegenden Gegenstände deutlich zu erkennen und mit der Spitze einer Pincette einzelne besonders durch ihre Helligkeit ausgezeichnete Punkte zu fassen vermochte.

Ward mit einem Messer ein Theil der leuchtenden Masse hinweggenommen, so erschien die verletzte Stelle je nach den Umständen dunkel oder doch stets weniger leuchtend als die unverletzten Theile der Oberfläche; mit der Zeit verminderte sich der Unterschied und späterhin war die Stelle nicht mehr zu erkennen. Hiernach zeigten also vorzugsweise die an der Oberfläche in Berührung mit der Luft befindlichen Fleischmassen den leuchtenden Zustand.

Brachte man die stärkst leuchtenden Punkte mit der Pincette auf ein Stückchen Glas, so ergab die Untersuchung mit freiem Auge oder mittelst einer schwachen Lupe, dass das Leuchten nicht von Muskeltheilen, sondern von kleinen schmierig aussehenden Massen ausging. Unter dem Mikroskope konnte im finstern Zimmer selbst bis zu 400facher Vergrösserung das Leuchten deutlich wahrgenommen werden. Begann man mit sehr schwachen Vergrösserungen, die man nach und nach verstärkte, so löste sich die ursprünglich beim Betrachten mit blossen Augen oder einer nur schwachen Lupe als gleichförmig erscheinende leuchtende Substanz in einzelne stärker leuchtende, auch wohl durch dunkle Stellen getrennte Massen auf.

Die Beobachtungen unter dem Mikroskope im Finstern haben grosse Schwierigkeit, indem das Auge oft nicht gehörig accommodirt ist und die richtige Stellung oberhalb des Oculars nicht leicht findet. Am Besten stellt man das Object unter hinreichender Beleuchtung mittelst einer Lampe ein, und verkleinert und entfernt dann dieselbe, während das Auge seinen Ort über dem Oculare unverrückt zu behalten sucht. Durch geringes Verschieben des Objectes gelingt es meistens bald, die leuchtenden Theilchen ins Gesichtsfeld zu bringen. Sehr vortheilhaft ist bei diesen Versuchen das Gaslicht, dessen Helligkeit man allmählich so weit verringern kann, dass das übrigbleibende kleine blaue Flämmchen durch sein ausserordentlich schwaches Licht keinen störenden Einfluss mehr auszuüben vermag. Das Fortbrennen der Flamme, dem Spiegel des Mikroskops gegenüber, gewährt aber die Füglichkeit, in jedem Augenblicke wieder etwas mehr Licht zu

geben, wenn das Auge die richtige Stellung über dem Oculare verloren haben sollte.

Aller sorgfältigen Beobachtung ungeachtet zeigte sich auch an diesem Abend kein eigenthümliches thierisches oder pflanzliches Gebilde, von dem das Leuchten hätte herrühren können. Heller leitet das Leuchten thierischer Substanzen von einem Pilze her, den er mit dem Namen der *Sarcina noctiluca* bezeichnet. Da ich mir jedoch den betreffenden Jahrgang seines Archivs für physiologische und pathologische Chemie und Mikroskopie nicht zu verschaffen vermocht, und die Schlussergebnisse, zu denen er gelangt, nur aus Fechner's Centralblatt für 1853 p. 1012 kenne, so weiss ich nicht, welche Formen er diesem Pilze beilegt, da er in diesen Schlussergebnissen keine Beschreibung desselben giebt.

Deckte ich die leuchtende Fettmasse mit einem Deckglase zu, und drückte dasselbe fest auf, so zeigte sich die Masse unter dem Mikroskope nur noch am Rande, wo sie mit der Luft in Berührung stand, leuchtend; es schienen mir niemals besondere Theile zu sein, von denen das Leuchten ausging, sondern eben die schmierig fettige Masse in ihrer Berührung mit der Luft.

Als ein Theil der leuchtenden Masse in einem Glase mit destillirtem Wasser von der Temperatur des Zimmers übergossen wurde, erschien nach einer halben Stunde das Leuchten nicht merklich geändert. Selbstverständlich ist jedoch eine genaue Angabe unmöglich, indem sich eine scharfe Vergleichung auf so lange Zeit hin nicht ausführen lässt. Nach ¾ Stunden war bereits eine deutliche Abnahme in der Intensität des Lichtes eingetreten; nach 2½ Stunden fand ich die Masse immer noch leuchtend, wenn auch beträchtlich schwächer. Das Wasser nahm von der leuchtenden Substanz Nichts auf, leuchtete selbst nicht.

Mit Olivenöl übergossen zeigte sich nach 10 Minuten keine merkliche Abnahme des Leuchtens, die auch nach ½ Stunde noch nicht deutlich hervortrat. Nach ¾ Stunden dagegen war die Intensität offenbar etwas geringer; nach 2 Stunden fand ich das Fleisch immer noch stark leuch-

tend; am nächsten Abend jedoch, bis wohin das Fleisch vom Oele bedeckt zwischen den Doppelfenstern des Zimmers gestanden hatte, war jede Spur eines Leuchtens verschwunden. Ebenso wie das Wasser nahm das Oel von der leuchtenden Substanz Nichts auf und leuchtete auch an seiner Oberfläche nicht.

Während Wasser und Oel die leuchtende Eigenschaft des Fleisches nur langsam vernichteten, geschah diess viel schneller durch Aether, Alkohol und Kalilösung.

Wurde ein Theil der leuchtenden Masse mit Aether übergossen, so begann das Leuchten sofort abzunehmen, war nach einer halben Minute noch mässig stark, dagegen nach 3 bis 4 Minuten vollständig verschwunden.

Aehnlich verhielt sich das Fleisch gegen absoluten Alkohol.

In verdünnter Kalilösung verschwand das Leuchten sehr schnell; in concentrirter sofort bei der Berührung mit dieser Flüssigkeit.

Das Temperaturintervall, innerhalb dessen der Process des Leuchtens eintritt, ist sehr beschränkt; während ihn mässige Wärme erhöht, wird er durch Kälte und höhere Temperatur vernichtet.

Auf den Boden eines kleinen Trinkglases wurde ein Theil der leuchtenden Fleischmasse gebracht und dort seitlich mässig angedrückt, so dass das Glas umgestülpt und das Leuchten durch den Boden beobachtet werden konnte; das Glas wurde dann mit der Oeffnung nach unten auf einen Teller gestellt und mit Eis und Schnee umgeben, die aber nicht mit der Fleischmasse in Berührung kamen. Bereits nach 7 Minuten war das Leuchten kaum noch wahrnehmbar, wozu freilich auch das Beschlagen des Glases einen Theil beitragen mochte. Als die Herren Prof. E. H. Weber und Bacc. med. Kohlschütter das leuchtende Glas unmittelbar auf Schnee legten und daselbst längere Zeit liegen liessen, dauerte das Leuchten auf beiden Seiten und namentlich auch auf der Seite fort, die dem Schnee unmittelbar zugekehrt war. Unter Wasser und Oel, bei einer Temperatur von $+9^0$ R., sahen sie das Leuchten fortdauern.

Wurde das Fleisch von dem kälteren Vorsaale, wo es am Tage gestanden, in die geheizte Stube gebracht, so erschien das Licht, wie schon bemerkt, nach und nach lebhafter. Dagegen reichte schon eine Temperatur, die wahrscheinlich noch nicht einmal 30° R. zu betragen braucht, hin, um das Leuchten aufhören zu lassen. Als ein etwas leuchtendes Fleisch enthaltendes kleines Becherglas in Wasser von 42° R. getaucht wurde, war alles Licht verschwunden, als ein mit seiner Kugel in das Fleisch eingedrücktes Thermometer 32° zeigte; man darf wohl annehmen, dass die Temperatur der Oberfläche des Fleisches noch geringer war. Bei einem späteren Versuche, wo ein dünnes Streifchen leuchtendes Fischfleisch an die Seitenwand eines Probirgläschens gelegt, und letzteres nach Verschluss mittelst eines Korkes unter warmes Wasser getaucht wurde, erlosch das Licht schon, wenn das Wasser kaum eine Temperatur von 30° R. besass, trat aber nach dem Erkalten wieder ein. Herr Prof. E. H. Weber und Herr Bacc. med. E. Kohlschütter erhielten bei den von ihnen mit demselben Fleische gemeinschaftlich angestellten Versuchen dasselbe Resultat, als es 5 Minuten lang in einer von beiden übereinandergelegten Händen gebildeten Höhle gelegen hatte. Als ich das leuchtende Schweinefleisch mit Wasser von 32° R. unmittelbar übergoss, so verschwand das Leuchten in weniger als einer halben Secunde; mit Wasser von 45° übergossen, ward die Substanz augenblicklich dunkel. Die Herren Weber und Kohlschütter sahen Fleisch, dessen Licht durch Eintauchen in Wasser oder Oel von 29° R. fast augenblicklich erloschen war, an der Luft allmählich wieder leuchtend werden; indessen erreichte die Intensität des Lichts in einer halben Stunde nicht ganz den früheren Grad. Hatte dagegen das Fleisch durch Benetzen mit Alkohol seine leuchtende Eigenschaft verloren, so erhielt es dieselbe auch nach dem Abspülen mit Wasser nicht wieder.

Durch das öftere und länger andauernde Aufbewahren des gehackten Schweinefleisches im warmen Zimmer trat sehr bald eine starke Fäulniss ein, die aber, wie auch

sonst bekannt, den Lichtentwickelungsvorgang nicht verstärkte; derselbe nahm mit ihrem Eintreten ab. Noch nach acht Tagen, wo ich das Fleisch endlich der starken Fäulniss wegen fortwerfen musste, habe ich leuchtende Massen darin wahrgenommen.

Das neben dem leuchtenden Schweinefleisch liegende gehackte magere Rindfleisch ward von dem ersteren nicht angesteckt, sondern blieb fortwährend dunkel.

Zur Fortsetzung der Untersuchung suchte ich mir einen leuchtenden Fisch zu verschaffen, den ich auch bald in einer Sendung frischer Dorsche fand.

Wurde ein Stück leuchtendes Fischfleisch unter das Mikroskop gebracht, so erschien die ganze Masse leuchtend; es waren nicht blos einzelne leuchtende Partien, wie beim Schweinefleisch, wo dieselben wahrscheinlich auch nur durch die Vertheilung des Fettes beim Hacken getrennt worden waren. Legte man ein Stück Haut auf den Objectträger, so konnte man im eigenen Lichte desselben deutlich die kleinen dunkelbraunen strahligen Flecken erkennen. Beim ersten Anblick nahm es sich so aus, als ob das Fleisch in seiner ganzen Masse leuchtete; wie weit jedoch in Wirklichkeit der Lichtprocess ins Innere des Fleisches eingedrungen, dürfte bei dem starken Durchscheinen der Masse nicht leicht zu entscheiden sein.

Einzelne Punkte an der Hautfläche und besonders auf dem silberfarbenen Peritonäum der Bauchhöhle (ich hatte den Fisch der Länge nach gespalten) leuchteten vorzugsweise hell; unter das Mikroskop gebracht liess sich aber in der schleimigfettigen Masse nichts Eigenthümliches auffinden.

Ward ein Stück in seiner ganzen Ausdehnung leuchtendes Fischfleisch, das einen sehr stark leuchtenden Punkt enthielt, auf einem kleinen Uhrglase unter den kaum 1½ C.-Z. haltenden Recipienten einer Luftpumpe gesetzt so nahm beim Evacuiren die Lichtintensität ab, verschwand aber selbst bei Verdünnung bis auf 2 oder 3 Mm. Druck und nach längerer Dauer derselben nicht ganz, während Hulme (Gilb. Ann. XII, 308) unter ähnlichen Verhältnissen ein gänzliches Verlöschen beobachtet zu haben an-

giebt. Namentlich wurde der stark leuchtende Punkt sehr geschwächt, so dass sein Ort auf der mattglimmenden Fläche wenig erkennbar war. Bei raschem Zutritte der Luft blitzte er plötzlich wieder auf, und auch die übrige Masse erhielt gleichzeitig ihre frühere Lichtstärke wieder.

Dagegen erlosch das Licht vollständig, wenn der Recipient zur Entfernung alles Sauerstoffes mehrere Male mit reiner Kohlensäure gefüllt und leergepumpt wurde; aber auch jetzt verschwand das Licht nicht sogleich beim Auspumpen, sondern erst nach einiger Zeit. Beim Zulassen von atmosphärischer Luft trat sofort der frühere Lichtglanz wieder auf.

Wurde aber unter einer Glasglocke neben einem Stücke leuchtenden Fleisches etwas Schwefel verbrannt, so war nach dem Klarwerden des Inhalts der Glocke jede Spur des Leuchtens vernichtet, und auch auf Zutritt von atmosphärischer Luft blieb Alles finster.

Die Versuche über das Verhalten des leuchtenden Fleisches in luftverdünntem Raume zeigten, dass keine grosse Sauerstoffmenge nöthig ist, um ein starkes Leuchten hervortreten zu lassen. Konnte ich also auch das Resultat voraussehen, so glaubte ich dennoch den Versuch ausführen und das Fleisch der directen Wirkung des Sauerstoffs aussetzen zu müssen, namentlich da Heller unter seinen Resultaten (Fechner's Centralblatt 1853, p. 1013) anführt: dass reiner Sauerstoff das Licht verstärke. Bei vergleichenden Versuchen mit zwei nahe gleichstark leuchtenden Fleischmassen, von denen die eine in der Luft liegen blieb, die andere aber unter eine Glocke gebracht wurde, in welche mittelst eines Aspirators reiner Sauerstoff gesogen werden konnte, zeigte sich in der Lichtintensität des unter der Glocke befindlichen Stückes auch nach reichlichem Zuflusse von Sauerstoff keine Zunahme. Man muss sich bei diesem Versuche sehr hüten, durch verschiedene Theile der Glocke zu blicken, weil diese möglicherweise das Licht ungleich schwächen.

Zur Beantwortung der Frage, ob nicht vielleicht ein ozonisirter Sauerstoff das Leuchten des Fleisches vermehren würde, leitete ich den Sauerstoff bevor er in die Glocke

trat, unter welcher das Fleisch lag, durch einen Ozonapparat. Derselbe bestand aus zwei ineinandergeschobenen Glasröhren, zwischen denen der Sauerstoff hindurchgeleitet wurde, die äussere Röhre war auf ihrer äusseren, die innere auf ihrer inneren Fläche mit Stanniol belegt, und beide Belegungen standen mit den beiden Enden der Inductionsspirale eines sehr kräftigen Inductionsapparates in Verbindung, so dass das Gas stark ozonisirt ward. Aber auch jetzt zeigte sich das Leuchten des Fleisches nicht vermehrt.

Ein Versuch mittelst des leuchtenden gehackten Schweinefleisches den Inhalt einer frischen Bratwurst in gleichen Zustand zu versetzen, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Dagegen gelang es, ein einige Millimeter dickes Stück Schweineflaum (Fett aus dem Gekröse), das 2 bis 3 Stunden in schwachem Salzwasser gelegt hatte, durch Aufstreichen der leuchtenden Fischmasse ebenfalls zum starken Leuchten zu bringen, während andere umliegende, ganz ähnlich behandelte Stücke den Zustand nicht annahmen. Das leuchtende Fettstück sah im Dunkeln porcellanartig durchscheinend aus; das Leuchten schien ebenso wie beim Fischfleische sich auch in eine gewisse Tiefe der Masse zu erstrecken.

Die vorstehenden Versuche griffen in Folge des häufigen, meist plötzlichen Wechsels von fast absoluter Dunkelheit und sehr hellem Lichte die Augen stark an; ich habe mich dadurch genöthigt gesehen, die Untersuchung einstweilen zu unterbrechen, beabsichtige jedoch, dieselbe sobald als möglich wieder aufzunehmen.

XIV.

Zur Frage über die sogenannte künstliche Umwandlung chondrogenen Knorpels in collagenen.

Von

Max Schultze, ord. Prof. der Anatomie in Bonn.

(Aus Virchow's Archiv für pathologische Anatomie u. Physiologie und für klinische Medicin. 20. Band. Vom. Verf. mitgetheilt.)

Die Mittheilungen von Friedleben in der Zeitschrift für wissensch. Zoologie, X, 20, und die von Trommer in dem letzten Hefte dieses Archives, nach welchen Knorpel durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure aus dem chondrogenen in den collagenen Zustand umgewandelt werden soll, veranlassen mich, an eine denselben Gegenstand betreffende Beobachtung zu erinnern, welche ich vor längerer Zeit veröffentlicht habe und die den genannten Forschern unbekannt geblieben zu sein scheint.

In dem von mir in Liebig und Wöhler's Annalen der Chemie 1849, LXXI, publicirten Aufsatze, „über die Einwirkung von Zucker und Schwefelsäure auf organische Substanzen", in welchem ich die Bedeutung der durch diese Agentien an Eiweissstoffen hervorzurufenden rothen Färbung als *mikrochemisches Reagens auf Eiweissstoffe* erörtert habe, findet sich auf p. 275 die Notiz: „Sehr auffallend war aber, dass der so behandelte (mit *verdünnter Kalilauge* bei 30—40° C. digerirte) Knorpel, nachdem die Kalilauge vollständig aus demselben entfernt war, beim Kochen mit Wasser kein Chondrin mehr gab, sondern einen Leim, welcher sich in seinen chemischen Eigenschaften dem Glutin ganz gleich verhielt, auch noch gelatinirte."

Es handelt sich bei dieser Beobachtung allem Anschein nach um dieselbe Veränderung des Knorpels, welche Friedleben und Trommer durch Einwirkung von *Säuren* erzielten. Dieselbe ist in Schlossberger's Versuch

einer allgemeinen und vergleichenden Thierchemie p. 35 citirt, und als der erste gelungene Versuch einer künstlichen Umbildung von Chondrogen in Collagen bezeichnet.

Ich legte einigen Werth auf diese Beobachtung und liess sie Ausgangspunkt einer Reihe von Versuchen sein, deren spätere Veröffentlichung ich versprach. Mittlerweile hat sich der Stand der Frage nach der während der Verknöcherung eintretenden Umwandlung des Chondrin gebenden in den Glutin gebenden Knorpel durchaus verändert. Damals konnte man an einen directen chemischen Uebergang beider Knorpelarten denken, und es schien von Interesse, diesen Uebergang auch ausserhalb des Organismus einzuleiten. Die neueren Arbeiten, zumal H. Müller's genaue Beobachtungen über den histiologischen Vorgang beim Verknöcherungsprocess lassen keinen Zweifel, dass der chondrogene Knorpel durch ein *ganz neues Gewebe*, die osteoide Bindesubstanz, wenigstens zum grössten Theile *verdrängt* wird. Dass diese *collagen* sei, scheint uns nicht zweifelhaft. Jedenfalls scheint Friedleben den versuchten Beweis ihrer *chondrogenen* Natur schuldig geblieben, wie auch schon Trommer hervorgehoben hat.

Es muss fraglich erscheinen, ob die Natur überhaupt jemals die Umwandlung von chondrogener in collagene Substanz anstrebt, ob eine solche überhaupt möglich ist. Jedenfalls dürfte es sich bei derartigen Versuchen um Darstellung von Zersetzungsproducten handeln auf Wegen, die der Organismus während des Lebens nicht einschlägt. Dennoch wird solchen Versuchen ein Werth gewiss um so weniger abgesprochen werden können, als gerade die verschiedenen leimgebenden Körper und Leimarten vom chemischen Gesichtspunkte aus wenig studirt sind. In dieser Ueberzeugung erlaube ich mir die von mir im Jahre 1849 angestellten Versuche, deren weitere Ausführung damals verhindert wurde, hier in ihrem unvollständigen Zustande nach meinen damaligen Notizen mitzutheilen.

1. *Experiment.*

Rippenknorpel eines Kalbes wurden fein zerschnitten und mit destillirtem Wasser ausgewaschen, darauf in stark

verdünnter Kalilauge bei 45° C. ¼ Stunde lang digerirt. Der Knorpel hatte eine kaum merkbare bräunliche Färbung angenommen, ebenso die Kalilauge; Zucker und Schwefelsäure färbte die Knorpelzellen wie im frischen Zustande roth, die Intercellularsubstanz war auch von den feinsten Schnitten von der Kalilauge noch nicht angefressen. Die filtrirte Kalilösung gab mit *Essigsäure* eine Trübung, welche erst bei grossem Ueberschuss der Säure verschwand, durch *Kaliumeisencyanür* wieder hervorgerufen und nach einigen Stunden als Niederschlag abgesetzt wurde. Einen sehr starken Niederschlag gab in der mit Essigsäure neutralisirten Kalilösung *Gerbsäure* — ein Zeichen, dass ziemlich viel organische Substanz gelöst war.

Der gut ausgewaschene Knorpel wurde 10 Stunden lang mit Wasser gekocht, wonach Alles bis auf einen feinpulverigen Rückstand, welcher aus Knorpelzellen bestand, gelöst war. Zucker und Schwefelsäure färbten die Zellen nicht roth, sondern hellbräunlich. Die Leimlösung war selbst nach dem Filtriren noch trübe, *gelatinirte* nach dem Eindampfen und Erkalten zu einer farblosen Gallerte, und verhielt sich, wie aus folgenden Reactionen hervorgeht, einer *Glutinlösung* ähnlich. Sie gab

einen Niederschlag mit	keinen Niederschlag mit
Gerbsäure (wie Glutin)	Essigsäure
Alkohol	Alaun
Pikrinsalpetersäure	basisch und neutralem essigsauren Bleioxyd
Chlorwasser	Oxalsäure
Jodtinctur	Sublimat
salpetersaurem Quecksilberoxydul (grauschwarze starke Trübung)	salpetersaurem Silberoxyd
	schwefelsaurem Kupferoxyd
Salzsäure und *Kaliumeisencyanür*	schwefelsaurem Eisenoxyd und Oxydul
Salzsäure und *Kaliumeisencyanid* (in beiden letzteren Fällen der Niederschlag löslich im Ueberschuss der Kaliumeisencyanverbindung).	Chromsäure
	Chlorbaryum.

2. *Experiment.*

Kehlkopf und Luftröhrenknorpel eines Kalbes wurden mit einem Hobel sehr fein zerschnitten, in verdünnter Kalilauge bei 50° C. 10 Minuten lang digerirt und mit vielem Wasser ausgewaschen. Die Knorpelzellen zeigten sich unter dem Mikroskop gut erhalten, dagegen war die Grundsubstanz an den Rändern der Stücke deutlich aufgelöst.

Der Knorpel wurde darauf 8 Stunden mit Wasser gekocht, die Lösung zum Theil eingedampft — gelatinirte nicht beim Erkalten. In der nicht eingedampften Lösung gab

einen Niederschlag	keinen Niederschlag
Gerbsäure (starker, zusammengeballterNiederschlag)	*Essigsäure* (Trübung, die sich beim Zusatz von mehr Säure löst)
Pikrinsalpetersäure	Alaun
Jodtinctur (geringer Niederschlag).	Alkohol
	Oxalsäure.

3. *Experiment.*

Kehlkopf und Rippenknorpel eines Kalbes und Rindes wurden auf ganz dieselbe Weise behandelt wie beim vorigen Experiment. Nach dem Digeriren mit Kalilauge waren die Knorpel braun geworden und die dünnsten Lamellen hatten sich fast ganz aufgelöst, so dass nur noch die sehr durchsichtig gewordenen Knorpelzellen zurückgeblieben waren. Diese, wie die Zellen in den noch festeren Knorpelstücken wurden beim Behandeln mit Zucker und Schwefelsäure noch recht intensiv roth. Die vom Knorpel abfiltrirte Kalilauge gab mit Gerbsäure einen sehr starken Niederschlag, mit Essigsäure neutralisirt dagegen nur eine sehr geringe Trübung, die im Ueberschuss wieder verschwand, durch Kaliumeisencyanür und -cyanid nicht wieder hervortrat.

Die vollkommen ausgewaschenen Knorpel wurden 12 Stunden lang mit Wasser gekockt. Etwa die Hälfte des Knorpels war gelöst. Die klare Flüssigkeit gelatinirte nicht beim Eindampfen und Erkalten, reagirte sauer und gab

einen Niederschlag mit	keinen Niederschlag mit
Gerbsäure (wie Glutin)	Essigsäure
Pikrinsalpetersäure	Oxalsäure
Chlorwasser	Alaun
Chromsäure	salpetersaurem Silberoxyd
Jodtinctur	schwefelsaurem Eisenoxydul
neutralem essigsauren Bleioxyd (starke Trübung)	schwefelsaurem Kupferoxyd
basisch-essigsaurem Bleioxyd (geringe Trübung)	Sublimat.
Alkohol (aus der concentrirten Lösung).	

Der Rückstand an Knorpel wurde weitere 10 Stunden gekocht, worauf er sich bis auf die Knorpelzellen gelöst hatte. Diese hingen zuweilen in grösseren Lappen zusammen, durch eine feinkörnige Substanz verbunden, ohne Zweifel ein Rest der Grundsubstanz. Mit Zucker und Schwefelsäure trat eine gelbrothe, keine rosenrothe Färbung, wie im frischen Knorpel, auf. Die etwas trübe Lösung gelatinirte nicht beim Eindampfen und Erkalten, reagirte sauer, gab

einen Niederschlag mit	keinen Niederschlag mit
Gerbsäure wie Glutin	Essigsäure
Pikrinsalpetersäure	Oxalsäure
Chromsäure	Alaun
Jodtinctur	und den anderen vorhin angeführten Substanzen.
Alkohol	
basisch-essigsaurem Bleioxyd	
salpetersaurem Quecksilberoxydul.	

4. Experiment.

Rippenknorpel vom Kalbe wurde fein zerschnitten, mit Wasser ausgewaschen und mit *Ammoniak*, welches zur Hälfte mit Wasser verdünnt worden, bei 40° C. ½ Stunde lang digerirt. Der Knorpel war anscheinend nicht verändert, das Ammoniak hatte nur Spuren einer organischen Substanz gelöst, wurde durch Gerbsäure nicht gefällt.

Der Knorpel wurde nach vollständigem Auswaschen mit Wasser gekocht. Schon nach 6 Stunden hatte sich Alles bis auf die Knorpelzellen gelöst. Die trübe Lösung gelatinirte beim Eindampfen. Sie gab

einen Niederschlag mit

Essigsäure (im Ueberschuss nicht löslich)
Gerbsäure wie Chondrin
Oxalsäure
Salzsäure
Weinsteinsäure
Bernsteinsäure
Benzoësäure
Alaun, kurz verhielt sich durchaus wie eine *Chondrinlösung.*

5. *Experiment.*

Kehlkopf- und Rippenknorpel vom Kalbe und Rinde wurden fein gehobelt und mit einer Mischung von $\frac{2}{3}$ *Essigsäure* und $\frac{1}{3}$ Wasser übergossen und bei 50° C. $\frac{1}{4}$ Stunde digerirt. Die abfiltrirte Säuremischung gab keinen Niederschlag mit Gerbsäure, Kaliumeisencyanür und -cyanid. Der dem Ansehen nach nicht veränderte Knorpel verhielt sich gegen Zucker und Schwefelsäure wie frischer. Mit Wasser ausgewaschen, dann gekocht, löste er sich in 8 Stunden bis auf einen geringen Rückstand auf. Die etwas bräunliche Lösung gelatinirte nicht, reagirte sauer und gab

einen Niederschlag mit	keinen Niederschlag mit
Gerbsäure wie Chondrin	Essigsäure
Pikrinsalpetersäure	Chromsäure
salpetersaurem Quecksilberoxydul	Alaun
Chlorwasser	Sublimat
Jodtinctur	schwefelsaurem Kupferoxyd
Alkohol	schwefelsaurem Eisenoxydul
basisch-essigsaurem Bleioxyd	salpetersaurem Silberoxyd.
neutralem essigsauren Bleioxyd (letzteres erst in concentrirter Leimlösung einen Niederschlag).	

6. *Experiment.*

Rippenknorpel eines Kalbes wurden fein zerschnitten und ausgewaschen, darauf 12 Stunden in zur Hälfte mit Wasser verdünnter *Essigsäure* bei gewöhnlicher Temperatur und dann ¼ Stunde bei 50° C. behandelt. Die abfiltrirte Essigsäure enthielt nur eine sehr geringe Menge fester durch Gerbsäure und Kaliumeisencyanür und -cyanid nicht fällbare Substanzen aufgelöst, die zum grössten Theile aus essigsaurem Kalk bestanden.

Der ausgewaschene Knorpel löste sich beim Kochen schon nach 4 Stunden zu einer trüben, beim Eindampfen nicht gelatinirenden Flüssigkeit. Diese gab

einen Niederschlag mit	keinen Niederschlag mit
Gerbsäure wie Chondrin	*Essigsäure* (Trübung im Ueberschuss löslich)
Pikrinalsalpetersäure	*Oxalsäure* (ebenso)
salpetersaur. Quecksilberoxydul	*Salzsäure* u. *Kaliumeisencyanür*
Alkohol	*Chromsäure*
basisch-essigsaurem Bleioxyd (im Ueberschuss nicht löslich)	*Alaun*
	Sublimat
neutralem essigsauren Bleioxyd (im Ueberschuss leicht löslich)	*Jodtinctur*
	schwefelsaurem Kupferoxyd
schwefelsaurem Eisenoxyd	*Weinsteinsäure*
schwefelsaurem Eisenoxydul.	*Bernsteinsäure*
	Benzoësäure.

7. *Experiment.*

Rippenknorpel eines Kalbes wurden fein zerschnitten, ausgewaschen und mit verdünnter Salzsäure (1 Th. auf 9 Th. Wasser) bei 50° C. ¼ Stunde digerirt. Die Säure enthielt neben Kalk nur Spuren von organischer durch Gerbsäure als Trübung sich ausscheidender Substanz.

Der dem Ansehen nach nicht veränderte Knorpel wurde ausgewaschen und ausgekocht, dann mit neuem Wasser angesetzt und 3 Stunden gekocht, worauf sich Alles bis auf einen geringen Rückstand gelöst hatte. Eine eigenthümliche schmierige Substanz, welche auch schon bei

dem vorigen Essigsäure-Experiment beobachtet worden, giebt der Lösung eine Emulsionstrübung. Der Leim gelatinirte nicht beim Eindampfen. Die Lösung gab

einen Niederschlag mit	keinen Niederschlag mit
Gerbsäure (wie Chondrin)	Essigsäure
Pikrinsalpetersäure	Alaun
Alkohol	Oxalsäure
Jodtinctur	Weinsteinsäure
salpetersaurem Quecksilberoxydul	Salzsäure
basisch-essigsaurem Bleioxyd (im Ueberschuss nicht löslich)	Chromsäure
neutralem essigsauren Bleioxyd (im Ueberschuss leicht löslich).	Sublimat
	schwefelsaurem Kupferoxyd
	schwefelsaurem Eisenoxyd
	schwefelsaurem Eisenoxydul
	salpetersaurem Silberoxyd.

Von dem eingedampften syrupdicken Leim wurde ein alkoholisches Extract bereitet, aus welchem weder Leimzucker noch Leucin krystallisirte. Doch roch das Eingedampfte ganz eigenthümlich süsslich, nicht nach Leim, so dass es schien, als müsse der Leim bereits wesentlich verändert sein.

8. *Experiment.*

Rippenknorpel eines Kalbes wurden zerkleinert und ausgewaschen, sodann mit einer mässig concentrirten Lösung von *Oxalsäure* übergossen, 13 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, sodann ¼ Stunde bei 50° C. digerirt. Der sorgfältig ausgewaschene Knorpel, an dem keinerlei Veränderung wahrzunehmen war, wurde gekocht und löste sich innerhalb 3 Stunden auf. Es blieb eine ähnliche schmierige, fetttropfenartig auf der Lösung schwimmende Masse zurück, wie bei den vorigen Experimenten. Die Flüssigkeit gelatinirte nicht beim Eindampfen. Sie gab genau *dieselben Reactionen* wie die Lösung, welche im vorigen Experiment erhalten wurde.

9. *Experiment.*

Rippenknorpel eines Kalbes wurden ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Nach 8 Tagen in Wasser gelegt, nahmen sie das Ansehen wie frischer Knorpel an. Diese wurden in *Phosphorsäure*, wie sie officinell ist, bei 30° C. ¼ Stunde digerirt. Der Knorpel hatte sich dem Ansehen nach nicht verändert, die Säure enthielt viel Kalk. Nach möglichst vollständigem Auswaschen gekocht, löst der Knorpel sich schon in *einer* Stunde auf, es blieb ausser Knorpelzellen nur die schmierige Substanz wie im vorigen Experiment zurück.

Die Lösung verhielt sich wieder genau wie die im Experiment 7 und 8.

Aus diesen Experimenten, so fragmentarisch sie sind, lässt sich doch, wie ich glaube, so viel schliessen, dass die Veränderung, welche der Knorpel durch Digeriren mit Kalilauge oder den angewandten Säuren erleidet, durchaus noch keine solche ist, dass wir ihn dem Glutin gebenden Knorpel vollständig gleich setzen dürfen. Ganz abgesehen davon, dass die durch Kochen dieses Knorpels erhaltene Lösung bei Anwendung von Säuren nie, bei Anwendung von Kalilauge nur in einem Falle (Experiment 1) gelatinirte, stimmen die Reactionen derselben mit einer Glutinlösung durchaus nicht in allen Punkten überein. Dem Glutin am nächsten stehen die nach *Kali*behandlung erhaltenen, entfernter die nach *Säure*anwendung dargestellten Flüssigkeiten. Dagegen stimmen die letzteren unter sich sehr genau überein, es mochte Salzsäure, Essigsäure, Oxalsäure oder Phosphorsäure benutzt worden sein. Alle zwar, sowohl die der ersten als die der zweiten Art, stehen einer *Glutin*lösung darin nahe, dass sie durch Essigsäure, Oxalsäure und Alaun nicht gefällt werden. Während aber die ersteren gegen *Gerbsäure* ganz wie Glutin reagiren, werden sie doch durch Sublimat, welches Glutinlösungen stets fällt, nicht verändert. Und die letzteren zeigen nicht einmal gegen Gerbsäure die charakteristische Glutinreaction, indem durch sie nur Trübung, aber kein fester geballter Niederschlag hervorgerufen wird. Ist so

schon in den Hauptreactionen eine nicht unerhebliche Differenz vorhanden, so treten in manchen minder charakteristischen vollends grosse Verschiedenheiten auf. So ist z. B. das Verhalten des durch Säureeinwirkung veränderten Knorpelleimes gegen basisch und neutrales essigsaures Bleioxyd durchaus nicht dasjenige des Glutins, sondern vielmehr ganz das des Chondrins geblieben, während wieder die Niederschläge mit salpetersaurem Silberoxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd, Eisenoxyd und Eisenoxydul ausbleiben, die doch in jeder Chondrinlösung auftreten.

Man sieht daraus, dass wir es hier, namentlich bei der Säureeinwirkung, durch welche auch der Geruch des Leimes vollständig umgeändert wird und manche Erscheinungen auftreten, welche auf eine gründliche Umsetzung deuten, mit recht complicirten Vorgängen zu thun haben, welche durchaus nicht als einfache Umwandlung des chondrogenen in den collagenen Knorpel angesehen werden dürfen.

XV.

Ueber das Tyrosin.

Die neueren Versuche G. Städeler's über diesen Körper (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 57) theilen wir nachstehend mit.

Das Material dazu gewann der Verf. aus Hornspähnen, welche mit 2 Th. einer verdünnten Schwefelsäure (1 Vol. Säure und 4—4½ Vol. Wasser) hinreichend lange gekocht wurden. Nach erfolgter Zersetzung, die auf 6 Pfd. Spähne etwa 16 Stunden Kochens erfordert, wurde die zuvor mit dem doppelten Volum Wasser verdünnte Flüssigkeit mit dünnem Kalkbrei bis zur alkalischen Reaction vermischt, durch einen Spitzbeutel geseiht und der Rückstand nach dem Abpressen nochmals mit heissem Wasser ausgezogen.

Die alkalische Lösung verdampft man kochend auf ⅔ des ursprünglichen Schwefelsäurevolums, neutralisirt dann

mit Schwefelsäure und erhält nach 12stündigem Stehen schon eine reichliche Menge Tyrosins, untermischt mit Gyps und Schwefelkupfer (vom kupfernen Kessel); beim weiteren Verdampfen der Mutterlauge scheidet sich Tyrosin mit Leucin aus, die man durch kaltes Wasser trennt.

Das unreine Tyrosin zieht man mittelst verdünnter Natronlauge heiss aus dem Schwefelkupfer und Gyps aus und den gelösten Kalk schlägt man durch kohlensaures Natron nieder. Wird hierauf die Lösung mit Schwefelsäure beinahe neutralisirt und mit Essigsäure übersättigt, so erstarrt sie fast ganz zu einem Brei von Tyrosin. Dieses presst man ab, wäscht es mit kaltem Wasser, löst es in concentrirtem Ammoniak und verdunstet, wobei es in gelblichen Krystallbüscheln anschiesst. Vollkommen farblos und frei von einer schwefelhaltigen Substanz erhält man es durch Fällen der wässrigen Lösung mit Bleiessig, Behandlung des Filtrats mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen desselben.

Reines Tyrosin krystallisirt in langen zarten Nadeln, die beim Trocknen sich verfilzen und zusammenfallen; aus gesättigter Lösung in verdünnter Salzsäure scheidet es sich in rhombischen dicken Prismen aus. Es löst sich in 150 Th. kochenden und etwa 1900 Th. Wassers von $+16^0$, gar nicht in Aether, wenig in Weingeist, wenn nicht ihm Extractivstoffe beigemengt sind.

Bleizucker und Bleiessig fällen das Tyrosin nicht, wenn nicht dem letzteren Ammoniak zugefügt wird. Essigsaures Quecksilberoxyd schlägt die Tyrosinlösung nur nieder, wenn Bleiessig zugesetzt wird. Der weisse Niederschlag ist eine Quecksilberverbindung.

Salpetersaures Quecksilberoxyd bringt in Tyrosin keinen Niederschlag hervor. Bei Zusatz von wenig Natron fällt eine weisse Verbindung von Tyrosin, Salpetersäure und Quecksilberoxyd. Wird stark verdünnte Tyrosinlösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gekocht, so bleibt sie farblos oder wird schwach rosenroth und scheidet einen gelben oder fleischfarbenen Niederschlag ab; concentrirte Tyrosinlösung färbt sich unter diesen Umständen roth und scheidet einen tief braunrothen Niederschlag ab, der wahr-

scheinlich identisch ist mit dem durch Salpetersäure aus Tyrosin erhaltenen. Das Quecksilbersalz mag durch Eintragen frisch gefällten Quecksilberoxydes in verdünnte Salpetersäure bereitet werden, so dass etwas Oxyd ungelöst bleibt.

Die Reaction Piria's mit Eisenchlorid ist ebenfalls sehr gut, aber sie muss vorsichtig gemacht werden. Man löst Tyrosin in ein paar Tropfen concentrirter heisser Schwefelsäure, verdünnt dann ein wenig und sättigt mit aufgeschlämmtem Barytcarbonat in der Kochhitze. Das Filtrat wird durch einen Tropfen neutralen Eisenchlorids violett. Die Reaction wird aber durch Anwesenheit von Leucin beeinträchtigt.

Von den Verbindungen des Tyrosins mit Basen sind mehrere dargestellt. Obgleich das Tyrosin nur eine sehr schwache Säure ist, treibt es doch aus den alkalischen Erden in der Siedehitze die Kohlensäure aus. Mit Ammoniak scheint es keine bestimmte Verbindung zu bilden.

Die *Natronverbindung* erhält man durch Sättigen verdünnter Natronlauge mit Tyrosin. Die stark alkalische Lösung wird durch Weingeist nicht gefällt, durch Kohlensäure theilweis zersetzt, und enthält mit titrirter Essigsäure gesättigt, 2 Aeq. Natron auf 1 Aeq. Tyrosin: $C_{18}H_9Na_2NO_6$.

Die *Barytverbindung* scheidet sich krystallinisch aus, wenn in gelinder Wärme gesättigtes Barytwasser mit Tyrosin vermischt wird. Die dicken Prismen lösen sich reichlicher in kaltem, als in heissem Wasser, die Lösung reagirt alkalisch und wird durch Weingeist gefällt. Sie verlieren zwischen 130—180° ihr Wasser, weiter erhitzt blähen sie sich auf und entwickeln Ammoniak und Phenyloxydhydrat. Sie bestehen bei 180° getrocknet aus $C_{18}H_9Ba_2NO_6$, bei gewöhnlicher Temperatur enthalten sie noch 4 Aeq. Wasser. Ihre wässrige Lösung wird in der Kälte durch einen Strom Kohlensäure vollständig zerlegt, wogegen kohlensaurer Baryt durch kochende Tyrosinlösung zersetzt wird. Es entsteht dabei wahrscheinlich ein saures Salz.

Kalkverbindungen. Wird Kalkmilch mit Tyrosin übersättigt, so enthält das Filtrat 2 Aeq. Kalk auf 1 Aeq. Ty-

rosin. Kocht man kohlensauren Kalk mit Tyrosinlösung, so erhält man eine Verbindung, die über Schwefelsäure getrocknet 16,61 p.C. Kalk enthält und augenscheinlich ein Gemenge von saurem und neutralem Salz ist.

Silberverbindungen. Wenn eine concentrirte Silbernitratlösung mit gesättigter ammoniakalischer Tyrosinlösung vermischt wird, so dass die Flüssigkeit nicht ammoniakalisch riecht, so entsteht ein amorpher Niederschlag, unter dem Mikroskop von der Form des kugeligen Allantoinsilbers. Dieser besteht aus $C_{18}H_9Ag_2NO_6 + 2\dot{H}$, löst sich in Ammoniak, zersetzt sich in kochendem Wasser und verpufft trocken erhitzt.

Hat man zum Silbersalz so viel ammoniakalische Tyrosinlösung gesetzt, dass die Flüssigkeit stark alkalisch ist und nichts mehr fällt, so scheidet sich bei Neutralisirung mit Salpetersäure eine andere Silberverbindung in schönen mikroskopischen Tafeln aus. Diese besteht aus $C_{18}H_{10}AgNO_6 + \dot{H}$, verliert bei 100° ihr Krystallwasser, beginnt sich aber dabei schon zu zersetzen; eben dasselbe geschieht beim Kochen im Wasser.

Die Verbindungen des Tyrosins mit Säuren reagiren alle sauer und sind von geringer Beständigkeit. Mit organischen Säuren lieferte es keine Verbindung.

Chlorwasserstoffsaures Tyrosin, durch Uebersättigen verdünnter Salzsäure mit Tyrosin bereitet, wird weder durch Weingeist, noch Aether getrübt und die Lösung enthält auf 1 Aeq. Tyrosin 2,2—2,5 Aeq. Chlorwasserstoff. Beim Kochen entwickelt sich Salzsäure und es scheidet sich das Salz $C_{18}H_{11}NO_6HCl$ in schönen glänzenden Prismen aus, welche in Wasser sogleich, in Alkohol nach kurzer Zeit in ein saures Salz und Tyrosin zerfallen. Mit Platinchlorid verbindet es sich nicht.

Salpetersaures Tyrosin. Mit Wasser angerührtes Tyrosin kann mit Salpetersäure gekocht werden, ohne dass Zersetzung eintritt, so lange Tyrosin im Ueberschuss ist. Die Lösung enthält, heiss gesättigt, auf 1 Aeq. Tyrosin 2,4 Aeq. Salpetersäure und giebt bei freiwilligem Verdunsten haar-

feine farblose Nadeln, die wahrscheinlich aus $C_{18}H_{11}NO_6\dot{H}\ddot{N}$ bestehen. Das meiste Tyrosin aber zersetzt sich dabei.

Schwefelsaures Tyrosin, wie das vorige bereitet, schiesst in langen feinen Nadeln an $C_{18}H_{11}NO_6 2(\dot{H}\ddot{S})$. Diese lösen sich leicht in Wasser, zersetzen sich aber sehr bald. Mässig erhitzt schmelzen sie und weiterhin sieden sie, ohne sich zu färben.

Nitrotyrosin. Wird Strecker's salpetersaures Salz in wenig Wasser gelöst und tropfenweis mit Ammoniak vermischt, ohne dass Röthung eintritt, so scheidet sich Nitrotyrosin flockig ab und wird bald ein schwefelgelber krystallinischer Bodensatz. Auch erhält man es durch Vermischen seiner Salze mit essigsaurem Ammoniak.

Es schmeckt bitter, röthet Lakmus, ist unlöslich in Aether und Weingeist, schwer löslich in Wasser. In Alkalien löst es sich leicht mit dunkelrother Farbe. Bei 100° verliert es nichts an Gewicht, in höherer Temperatur verpufft es und entwickelt gelbrothe ammoniakalische Dämpfe, die theils zu rothbraunen Tropfen, theils zu Krystallen sich verdichten. Es besteht aus $C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6$ in 100 Th.:

		berechnet
C	47,60	47,79
H	4,56	4,43
N		12,39
O		35,39.

Mit Basen und Säuren verbindet es sich wie Tyrosin. In verdünnten Mineralsäuren löst es sich leicht, von Essigsäure wird es nur wenig mehr als von Wasser aufgenommen.

Salpetersaures Nitrotyrosin, $C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6\dot{H}\ddot{N}$, ist schon von Strecker dargestellt. Man erhält es am reichlichsten durch Zugiessen von 4 Th. Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. zu 1 Th. Tyrosin, welches mit 4 Th. Wasser zu einem Brei angerührt ist. Die rothe Lösung, in kaltes Wasser gestellt, scheidet nach 12 Stunden das Salz ab, welches man zwischen Papier auspresst. Rein bildet es citronengelbe Nadeln, unrein orangerothe. Es löst sich in 5 Th. kaltem Wasser, die Lösung scheidet aber bald Nitrotyrosin aus. In Säuren ist es weniger löslich und man

erhält es daher durch Zusatz von Salpetersäure zur wässrigen Lösung in schönen gelben Krystallen.

Salzsaures Nitrotyrosin krystallisirt in citronengelben Büscheln aus der Lösung des Nitrotyrosins in verdünnter Salzsäure. Es löst sich leicht in Wasser und Weingeist und besteht aus $C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6HCl + \dot{H}$. Mit Platinchlorid giebt es keine Verbindung.

Schwefelsaures Nitrotyrosin. Aus der Lösung des Nitrotyrosins in mässig verdünnter Schwefelsäure schiesst das Salz in gelben Nadeln und Körnern an. Es besteht aus $(C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6)_2\dot{H}S_2O_6$ und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Nitrotyrosin-Silber. Fällt man eine ziemlich concentrirte Silberlösung mit ammoniakalischer Nitrotyrosinlösung, so scheidet sich ein orangefarbener Niederschlag aus, der beim Trocknen dunkelrothbraun wird und aus $C_{18}H_8(NO_4)Ag_2NO_6 + 2\dot{H}$ besteht. Die Strecker'sche Verbindung mit 3 At. Silberoxyd scheint ein Gemenge aus der eben erwähnten und einer mit 1 At. Silber zu sein, welche der Verf. übrigens nicht darzustellen versucht hat.

Nitrotyrosin-Baryt. Kochende Nitrotyrosinlösung nimmt aus kohlensaurem Baryt die Erde auf und die orangerothe Lösung hinterlässt verdunstet eine amorphe rothe, leicht lösliche Masse $C_{18}H_9(NO_4)BaNO_6$, bei 100° getrocknet.

Binitrotyrosin bildet sich oft wider Willen, wenn man salpetersaures Nitrotyrosin mit ungünstigen Mischungsverhältnissen darstellen wollte, oder aus dem letzteren, wenn es mit gleichen Theilen Wasser und Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. in gelinder Wärme verdunstet wird. Den Rückstand löst man in kochendem Wasser und erhält beim Erkalten goldgelbe Blättchen des Binitrotyrosins. Dieselben lösen sich nur schwer in Wasser, wenig in Aether, leicht in Weingeist, schmecken säuerlich, nicht bitter, und färben Haut, Leinwand, Speichel und andere Körper dauerhaft gelb.

Das Binitrotyrosin schmilzt und zersetzt sich mit schwacher Verpuffung, wird durch Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. in der Wärme nicht wesentlich zersetzt und besteht aus $C_{18}H_9(NO_4)_2NO_6$.

Es verbindet sich nicht mit Säuren, aber mit Basen liefert es sehr gut charakterisirte Salze, die meist mit Heftigkeit in der Hitze verpuffen.

Die *Kalkverbindung* bildet sechsseitige goldgelbe Tafeln $C_{18}H_7(NO_4)_2Ca_2NO_6 + 6\dot{H}$, von neutraler Reaction, löslich in verdünnter Essigsäure, unlöslich in Weingeist und Aether, wenig in heissem Wasser löslich. Man erhält sie durch Zusatz von Ammoniak zu einem Gemisch von Chlorcalcium und Binitrotyrosin. Auch scheint ein saures Salz zu existiren.

Die *Barytverbindung* bildet sich auf ähnliche Weise wie die vorige, scheidet sich aber erst nach einigen Tagen aus. Die granatrothen büschelförmig vereinten Prismen lösen sich schwer in Wasser, daraus angeschossen bilden sie rubinrothe dicke Prismen mit grünem Reflex. Sie explodiren sehr heftig beim Erhitzen und bestehen aus $C_{18}H_7(NO_4)_2Ba_2NO_6 + 4\dot{H}$.

Die *Kali-* und *Natronverbindung* krystallisiren in dunkelrothen Nadeln, lösen sich leicht in Wasser und färben die Haut orangeroth.

Die *Ammoniakverbindung*, aus Weingeist durch Aether abgeschieden, bildet chromrothe Nadeln mit violettem Reflex und verpufft schwach.

Die *Magnesiaverbindung* krystallisirt bei freiwilliger Verdunstung in mennigrothen sternförmigen Büscheln.

Die *Bleiverbindung* scheidet sich sogleich in Flocken aus, die allmählich zu chromrothen sechsseitigen Tafeln werden.

Die *Silberverbindung* fällt nach Zusatz von Ammoniak zu Silbernitrat und Binitrotyrosinlösung in Flocken, die allmählich gelbrothe Warzen bilden.

Tyrosinschwefelsäure entsteht durch Lösen von Tyrosin in der 4—5fachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure, indem man einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die rothbraune Lösung, die sich bei Zusatz von Wasser entfärbt, wird mit kohlensaurem Baryt gesättigt und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure seines Barytgehaltes beraubt. Hierbei scheidet sich ein Theil der Tyrosinschwefelsäure krystallinisch nebst dem schwefelsauren Baryt ab, ein anderer krystallisirt aus der verdampften Lösung in Krusten, noch ein anderer scheidet sich in Form stärkemehlähnlichen Pulvers aus und der letzte Rest trocknet zu einer firnissähnlichen Masse ein. Die Krusten sind wasserfrei, das stärkemehlähnliche Pulver ist wasserhaltig.

Die krystallinische Säure löst sich nur sehr langsam in kochendem Wasser und die Lösung giebt erkaltend selten Krystalle, dagegen sehr bald, wenn man ihr Salz- oder Salpetersäure zusetzt. Man erhält dann vierseitige Prismen oder elliptische Tafeln. Weingeist löst nur Spuren der Säure, selbst im Kochen.

Die krystallisirte Säure besteht aus $\dot{H}C_{18}H_{10}NO_5S_2O_6$, die wasserhaltige enthält $4\dot{H}$. Die letztere geht durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure in die erste über.

Die Tyrosinschwefelsäure reagirt und schmeckt sauer, schliesslich bitterlich. Erhitzt bläht sie sich auf, entwickelt schweflige Säure und nachher einen angenehmen Geruch. Ihre Lösungen werden durch ein wenig Eisenchlorid violett gefärbt.

Alle Salze der Säure sind amorph und in Wasser grösstentheils leicht löslich. Sie werden durch Silber- und neutrale Bleisalze nicht, durch Bleiessig flockig gefällt und geben mit Eisenchlorid die charakteristische Reaction.

Das *Barytsalz* $\dot{B}aC_{18}H_{10}NO_5S_2O_6 + 4\dot{H}$ verliert bei 125° das Wasser nicht vollständig. Es schmeckt unangenehm salzig und bitter und reagirt alkalisch.

Das *Kalksalz* $\dot{C}aC_{18}H_{10}NO_5S_2O_6 + 5\dot{H}$ gleicht dem vorigen.

Das *Ammoniaksalz* $\dot{N}H_4C_{18}H_{10}NO_5S_2O_6 + 2\dot{H}$ verliert beim Erhitzen auf 110° C. neben Wasser auch Ammoniak.

Wenn man, statt wie oben zu verfahren, die Lösung der wässrigen Tyrosinschwefelsäure anhaltend und stark über freiem Feuer kocht, so erhält man bei nachheriger Absättigung ein Barytsalz, welches auch amorph ist und auf Eisenchlorid reagirt, aber intensiv süss schmeckt und neutral reagirt. Die Zusammensetzung ist dieselbe, wie die des obigen Barytsalzes. Es scheint daher eine isomere Modification der Tyrosinschwefelsäure zu existiren.

Verdoppelt oder verdreifacht man die Menge der Schwefelsäure im Verhältniss zum Tyrosin und kocht anhaltend und stark, so erhält man nachher Barytsalze, die zwar noch auf Eisenchlorid reagiren, aber andere Eigenschaften und Zusammensetzung besitzen.

Zuerst scheidet sich ein Salz in kleinen Warzen aus, geschmacklos, von alkalischer Reaction, schwer in kaltem, reichlich in kochendem Wasser löslich, welches sich in der Glühhitze ohne zu schmelzen zersetzt und aus $\dot{B}a_2C_{18}H_9NO_4S_2O_6 + 6\dot{H}$ besteht.

Bei weiterem freiwilligen Verdunsten erhält man dünne amorphe Krusten, die sich in wenig heissem Wasser lösen und gelatinös erstarren. Dasselbe erhielt der Verf. auch schon früher aus Tyrosin, einer atrophischen Leber entnommen. Dieses Salz ist nebst einem anderen sicherlich das Product eines Spaltungsprocesses des Tyrosins, der noch näher zu untersuchen.

Tyrosin und *Chlor*. Durch Behandlung des mit Wasser zu dünnem Brei angerührten Tyrosins mit Chlor entsteht eine röthliche Lösung und bald darauf Abscheidung von Harzmassen. Bequemer wird die Einwirkung auf Tyrosin durch Lösung desselben in Salzsäure und Behandlung mit chlorsaurem Kali bewerkstelligt. Die orangerothen Harzflocken erweichen bald, werden heller und sinken dann als schwere Oeltropfen zu Boden.

Bei der Destillation geht mit den Wasserdämpfen ziemlich viel gechlortes Aceton über und die rückständige Harzmasse riecht wie die chlorärmeren Substitute des

Chinons. Weitere Behandlung mit chlorsaurem Kali veranlasst die Bildung krystallinischer Blättchen.

Aus starkem Weingeist umkrystallisirt erhält man blassgelbe Schuppen, die im Glasrohr sublimirten, in Kalilauge grün wurden und dann mit rother Farbe sich lösten, also die Eigenschaften des chloranilsauren Kalis hatten. Die Schuppen waren demnach Chloranil, $C_{12}Cl_4O_4$. Da Schwanert bei Behandlung des Leucins mit Chlor die Entstehung des Chloranils beobachtete, das reine Leucin aber dieses Product nicht liefert, so folgt daraus, dass Schwanert's Leucin Tyrosin enthielt.

Die primären Verbindungen, welche sich in den durch Chlor erzeugten Producten aus Tyrosin erkennen lassen, sind also Chinon $C_{12}H_4O_4$, Methyl C_2H_3 und Acetyl $C_4H_3O_2$, letztere beide zu Aceton vereinigt. Zieht man von der Formel des Tyrosins die Elemente des Chinons und Acetons ab, so bleibt übrig NH:

$$\begin{array}{r} C_{18}H_{11}NO_6 \\ C_{18}H_{10}NO_6 \\ \hline H\ \ N \end{array}$$

Dasselbe ergiebt sich, wenn von dem Glykokoll die Elemente der Essigsäure, von dem Leucin die der Capronsäure und von der Benzaminsäure die der Benzoësäure abgezogen werden. Diesen Körpern ähnlich ist also auch das Tyrosin constituirt. Aber über die rationelle Zusammensetzung des letzteren lässt sich zur Zeit noch nichts sagen, da wir noch nichts Genaues über das Radical des Chinons wissen. Nur so viel scheint hervorzugehen, dass das Tyrosin der Phenylreihe angehören mag.

XVI.

Nachweisung der Gallensäuren.

Die widersprechenden Angaben über die Anwesenheit der Gallensäuren im Urin sowohl bei Icterus als nach *geflissentlichen* Galleninjectionen hat Dr. J. Neukomm

Pet-
...la-
...n. u.
...lsäure

...Harn sehr
...e enthalten
...n Zusatz von
...rn mit $\frac{1}{10}$ und
...einrothe Lösung,
...zt wird, aber die
... bei $\frac{1}{2}$ p.C. Glyko-

...Methode besteht darin,
$\frac{2}{3}$ seines Volums einge-
...C.C. eingedampft und mit
...e Zeit lang gekocht wird.
...6—8fachen Wassers scheidet
...unkle Flocken aus, die auf
...ocknet und mit starkem Wein-
Dieser zieht die entstandene
...ner Substanz aus und nach dem
...e, Verdampfen und Lösen des
...uge benutzt man die alkalische
...kofer'schen Reaction.

...irte Probe fand der Verf. durchaus
die reine Pettenkofer's. Denn
glykocholsaures Natron gaben eben
...rm. Glykocholsäure in 500 C.C. nor-
...ngte Reaction.

...chtete, dass durch eine kleine Abän-
...r's Methode viel an Empfindlichkeit
...n nämlich einen Tropfen der zu prü-
z. B. $\frac{1}{20}$ p.C. Cholsäure oder Glykochol-
... 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure
1 Th. $\dot{H}\bar{S}$) und einer *Spur* Zuckerlösung
...chale sehr vorsichtig verdampft, so tritt
... schön hervor. 1 C.C. einer $\frac{1}{100}$ pro-

[illegible] Lösung reagirte noch, während 3 C.C. derselben nach Pettenkofer's Verfahren nicht mehr reagirten.

Wenn nun die alte Methode der Fällung mittelst Bleisalz angewendet wurde, so ergaben sich hierdurch weit bessere Resultate, als nach Hoppe's Verfahren. Am besten verfährt man hierbei so: die Flüssigkeit wird mit Bleiessig gefällt, der abgesetzte Niederschlag mit kohlensaurem Natron zur Trockne verdampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen und das Extract zur Trockne verdampft. Den Rückstand löst man in Wasser und macht damit die Probe.

Auf diese Art konnten 0.03 Grm. Cholsäure in 1000 C.C. Wasser gelöst, noch nach Pettenkofer's Methode, und [illegible] bis 0.005 Grm. noch nach dem abgeänderten Verfahren in der Porcellanschale nachgewiesen werden. Es wird [illegible] die Cholsäure noch in 200000 facher Verdünnung durch Bleiessig niedergeschlagen, ja vielleicht in noch grösserer. Dagegen liess sich die Glykocholsäure nur in [illegible] facher Verdünnung noch sicher im Bleiniederschlag nachweisen.

Wenn die Gallensäuren auf diese Weise im Harn aufgesuchen sind, so wird der Harn zur Entfernung der störenden Salze zum Syrup eingedampft, mit Spiritus ausgezogen, das Extract eingedampft und mit absolutem Alkohol behandelt. Diese Lösung befreit man von Weingeist, löst in wenig Wasser, setzt Bleiessig zu und sammelt erst nach 12 Stunden den Niederschlag, aus welchem am zweckmässigsten das gallensaure Blei mit kockendem Weingeist ausgezogen und wie vorher beschrieben in die Natronverbindung übergeführt wird. Immer findet sich hier ein wenig eines harzigen Bestandtheils beigemengt, der mit Schwefelsäure braunröthlich, manchmal auch blau bis violett wird. Ist seine Menge zu bedeutend, so ist es am zweckmässigsten, das Natronsalz noch einmal mit etwas Bleiessig zu fällen und wie vorher zu verfahren.

Auf diese Weise gelingt es, $\frac{1}{1000}$ p.C Glykocholsäure [illegible] sicher im Urin nachzuweisen, während diess bei [illegible]pe's Methode bei $\frac{1}{50}$ p.C. kaum möglich ist. De[illegible]

Verf. setzt daher die Ausfällung mit Bleiessig allen übrigen Proben voran, wenn sie so ausgeführt wird, wie er beschrieben hat.

Es giebt manche Körper, die sich wie die Gallensäuren gegen Zucker und Schwefelsäure verhalten, keine aber so täuschend ähnlich als die Ricinölsäure. Es mögen daher schon oft fremdartige Stoffe für Gallensäuren gehalten worden sein, und wenn nicht andere Anzeichen überhaupt vorhanden sind, wie z. B. dass der in Weingeist lösliche Harnrückstand ein in Weingeist lösliches Bleisalz, daraus ein bitterschmeckendes Natronsalz liefert, sollte man Pettenkofer's Probe gar nicht anwenden.

Um nun zu prüfen, ob Gallensäuren unverändert in den Harn übergehen, hat der Verf. theils icterischen Urin, theils solchen von Thieren untersucht, denen glykocholsaure Natronlösung in die Crural- oder Jugular-Vene eingespritzt war. Das Resultat davon war, dass zwar im icterischen Harn die Gallensäuren deutlich nachweisbar waren, aber in den Injectionsversuchen meist nur Spuren auftraten. Der Verf. bestreitet daher Kühne's Annahme, dass die Natronverbindungen der Glykochol-, Chol- und Choloidinsäure, in die Venen injicirt, durch die Nieren den Körper des Thieres verlassen, und glaubt, dass dieselbe auf irrthümlichen Versuchen, durch die Misslichkeit der Pettenkofer'schen Probe bei Anwesenheit gewisser Farben und Extractstoffe beeinflusst, gegründet sei.

Ob die Gallensäuren im Blutlauf unter günstigen Umständen sich in Gallenfarbstoffe umwandeln, was der Verf. für sehr wahrscheinlich hält, Kühne dagegen läugnet, oder ob sie nur in der Leber aus dem Blute abgeschieden, oder ob sie auf ihrer Bahn vollständig oxydirt werden, das sind Fragen, für die noch keine Antwort bereit ist.

XVII.

Bestimmung des Albumins mittelst übermangansauren Kalis.

Nach der von St. Gilles modificirten Methode hat Scheurer-Kestner das im Handel käufliche Eiweiss quantitativ bestimmt. (*Bullet. de la Societé industr. de Mulhouse.*) Es war nöthig, jenes Verfahren in Anwendung zu bringen, weil durch die Oxydation des Albumins eine braune Flüssigkeit entsteht, die nebst dem ausgeschiedenen und suspendirten Manganoxyd das Ende der Reaction genau zu erkennen nicht gestattet.

Man setzte demnach zu der alkalischen Lösung eine gemessene Menge überschüssiges Chamäleon bis zu rother Färbung derselben, dann eine bestimmte Menge Eisenoxydulsalz, säuerte an und titrirte die nun farblose Lösung mit Chamäleonlösung aus. Die Differenz zwischen dem Gesammtverbrauch des übermangansauren Kalis und dem zur Oxydation des hinzugefügten Eisenoxydulsalzes erforderlichen war die zur Zerstörung des Albumins verbrauchte.

Um die Methode vorläufig zu prüfen, löste der Verf. reines Eiweiss und titrirte es mit dem übermangansauren Kali ohne Zusatz des Eisenoxydulsalzes, aber die Resultate waren wenig übereinstimmend, während sie bei Zusatz des Eisenoxydulsalzes sehr gut übereinstimmten.

Wie das Albumin, so wird auch das Caseïn in der Kälte leicht oxydirt und da das käufliche Eiweiss stets etwas Caseïn enthält, so muss bei der Ermittelung darauf Rücksicht genommen werden. Der Verf. entfernte dasselbe entweder, indem er die kalte wässrige Lösung filtrirte und den Rückstand bei 100° getrocknet wog, oder er theilte die Lösung sammt dem suspendirten Unlöslichen in zwei Theile, filtrirte den einen davon und titrirte im Filtrat das Albumin, und den anderen Theil titrirte er sammt dem Unlöslichen. Die Differenz zwischen beiden zeigte das

Albumin, der Mehrverbrauch an Chamäleon über den der filtrirten Lösung das Caseïn an.

Häufig enthält auch das Eiweiss des Handels einen Theil von zu stark getrocknetem und darum in kaltem Wasser unlöslichem Albumin; dieses wird nur sehr langsam von übermangansaurem Kali angegriffen und man findet es daher nebst anderen Unreinigkeiten als Verlust, wenn nach obiger Weise Albumin und Caseïn titrirt sind. Zur Berechnung des Caseïns macht der Verf. die Voraussetzung, dass dasselbe eine eben so grosse Menge übermangansaures Kali entfärbt, wie das Albumin.

Die nach diesen Annahmen untersuchten Proben käuflichen Eiweisses hatten folgende Zusammensetzung:

	1.		2.			3.			4.			5.	6.	7.
	titrirt	gewogen	direct	titrirt	gewogen	direct	titrirt	gewogen	direct	titrirt	gewogen	direct			
Albumin	93,25			93,25			95,70			92,0			100	98,15	98,75
Caseïn	—			4,90			—			6,15			—	—	—
Unlösl. Eiweiss u. Unreinigkeit	6,75	7,00		1,85	6,40		4,30	4,0		1,85	8,0		—	1,85	1,25

Die Darstellung des übermangansauren Kalis bewerkstelligt der Verf. ohne chlorsaures Kali, indem er 1 Aeq. Braunstein mit 2 Aeq. Salpeter stark roth glüht und die grüne Lösung mit Salpetersäure behandelt.

XVIII.
Ueber die Thianisoinsäure.

Mit diesem Namen bezeichnen Städeler und Wächter (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 161) eine schwefelhaltige Säure, welche sie aus dem Anisöl auf folgende Art erhielten:

Es wurde sowohl reines Anisstearopten als käufliches Anisöl mit Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. eine Zeit lang

gekocht, die Säure abgegossen und das Oel der Destillation unterworfen Bei 280° unterbrach man das Destilliren und behielt einen schwarzen theerartigen Rückstand, der nach dem Erkalten erstarrte. Das ölige Destillat, welches zwischen 215 und 245° kochte, wurde mit einer Lösung von zweifach-schwefligsaurem Natron geschüttelt, ohne dass sich Krystalle abschieden. Diess geschah erst nach Zusatz von Weingeist und mehrtägiger warmer Digestion.

Die mit kaltem Weingeist gewaschene und gepresste Krystallmasse löste sich klar in Wasser und trübte sich weder beim Erhitzen, noch beim Zusatz von Säuren oder Alkalien. Mehrmahl aus heissem Weingeist umkrystallisirt wies es sich als das Natronsalz einer starken organischen Säure aus, welches trocken erhitzt viel Schwefelwasserstoff entwickelt und an der Luft verbrannt schwefelsaures Natron hinterlässt.

Die *Thianisoinsäure*, aus dem Barytsalz mittelst Schwefelsäure abgeschieden, bildet eine krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, anfangs von saurem und zusammenziehenden, später von intensiv süssem Geschmack. Sie schmilzt unter 100°, verliert bei 100° ihr Krystallwasser und bleibt dann amorph, stärker erhitzt bläht sie sich auf, verkohlt, giebt schweflige Säure und einen stinkenden Anisgeruch von sich, und an der Luft brennt sie mit hellleuchtender Flamme.

Ihre Zusammensetzung ist $C_{20}H_{14}S_2O_8 + 4\dot{H}$. Die Verf. vermuthen, dass sie identisch mit Limpricht's Anisoinsäure sei; da diese aber schwefelfrei ist, so muss diess vorläufig dahin gestellt bleiben, bis sich aufklärt, ob Limpricht sich von der Abwesenheit des Schwefelgehaltes überzeugt hatte.

Die Salze der Thianisoinsäure sind meist krystallinisch und leicht in Wasser, schwer in Weingeist, nicht in Aether löslich. Sie reagiren neutral und schmecken schliesslich anhaltend süss.

Das *Natronsalz* schiesst aus Wasser in zarten glänzenden Blättchen an, $C_{20}H_{13}NaS_2O_8 + 2\dot{H}$, welche sich in 6,5 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, schwer in kaltem,

reichlich in kochendem Weingeist lösen. Bei 100° verliert das Salz langsam sein Wasser, bei höherer Temperatur zerlegt es sich, wie oben angeführt.

Das *Magnesiasalz* krystallisirt in regelmässigen Tafeln, $C_{20}H_{12}MgS_2O_8 + 5\dot{H}$, die unter 100° 3 Aeq. Wasser verlieren. Aus Weingeist krystallisirt es in Prismen.

Das *Kalksalz* bildet glänzende Nadeln, $C_{20}H_{12}CaS_2O_8 + 2\dot{H}$, die bei 100° sich entwässern und etwas löslicher als das folgende Salz sind.

Das *Barytsalz* schiesst aus heisser Lösung in sternförmigen Gruppen an und ebenso aus heisser verdünnter Salzsäure. Weingeist löst nur geringe Mengen davon auf. Die Zusammensetzung ist $C_{20}H_{12}BaS_2O_8 + 3\dot{H}$. Ein Theil Salz bedarf zu seiner Lösung 12 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur.

Das neutrale *Bleisalz* schiesst bei Vermischung des thianisoinsauren Natrons mit Bleizucker nach einiger Zeit in dicken Tafeln und Prismen an. — Bleiessig veranlasst sogleich einen amorphen Niederschlag.

Das *Kupfersalz*, auf ähnliche Art wie das vorige bereitet, scheidet sich allmählich in glänzenden schwach gefärbten Blättchen aus.

Das *Silbersalz* krystallisirt erst nach längerem Stehen der Lösung in prismatischen Blättchen, die sich ohne Zersetzung kochen lassen.

Das *Ammoniaksalz* ist so leicht löslich wie das Natronsalz und enthält 2 Aeq. Krystallwasser.

Obwohl die empirische Zusammensetzung der Thianisoinsäure sich nicht von derjenigen unterscheidet, welche die Aldehyde und Ketone mit den zweifach-schwefligsauren Salzen darzubieten pflegen, so zeigen sich doch zwischen den Eigenschaften dieser Verbindungen ganz erhebliche Abweichungen. Während die Verbindungen der Aldehyde und Ketone sehr leicht zersetzbar sind, sind die Verbindungen des Anisöls, $C_{20}H_{12}O_2 + S_2O_4 + 2\dot{H}$, mit den Basen sehr beständig. Die Verf. sind daher geneigt, die Thianisoinsäure als den Aethersäuren analog zusammengesetzt zu betrachten, wissen aber nicht, ob sie von der

schwefligen oder der Schwefelsäure abzuleiten ist. Die Formel $H\left.\begin{matrix}S_2O_4\\C_{20}H_{13}\end{matrix}\right\}O_4$ würde die Aetherschwefelsäure des Cuminalkohols repräsentiren.

Da die Zusammensetzung der Thianisoinsäure vermuthen liess, dass sie durch directe Vereinigung des zweifach-schwefligsauren Natrons mit Anisstearopten entstanden sei, versuchten die Verf. sie aus diesen Bestandtheilen zu gewinnen. Indessen entsprach der Erfolg nicht der Voraussetzung. Zwar erhielt man nach langer Zeit einige wenige Krystalle, aber diese verhielten sich wie die Verbindung eines Aldehyds mit dem Natronsulfit. Bei Zersetzung derselben ergab sich, dass in ihnen Anisylwasserstoff enthalten war. Es folgt also, dass das Anisstearopten, $C_{20}H_{12}O_2$, durch das zweifach-schwefligsaure Natron eine sehr bemerkenswerthe Zersetzung erlitten hatte, bei welcher die Elemente des Methyls frei oder in irgend eine andere Verbindung übergeführt sein mussten. Denn $C_{20}H_{12}O_2 + 2\dot{H} = C_{16}H_8O_4 + 2.C_2H_3$. Augenscheinlich hat dieses Methyl bei der oben angeführten Oxydation des Anisstearoptens Anlass zur Bildung der Oxalsäure gegeben, welche sich in der salpetersauren Flüssigkeit findet.

Die Entstehung der Thianisoinsäure kann nach dem Bisherigen nur einer isomeren Modification des Anisöls zugeschrieben werden, welche während der Einwirkung der Salpetersäure sich bildet.

XIX.

Notizen.

1) *Ueber Isopren und Kautschin.*

Die früheren Beobachtungen über das Destillat des Kautschuks haben bekanntlich dargethan, dass es hauptsächlich Kohlenwasserstoffe sind, von denen das Kautschin am genauesten untersucht worden. Jetzt hat G. Williams

auch einen anderen Kohlenwasserstoff, den er *Isopren* nennt, specieller untersucht (*Chem. News. No.* 45. *Vol. II. p.* 206).

Das Isopren kocht zwischen 37 und 38° C. und besteht nach wiederholten Rectificationen über Natrium aus $C_{10}H_8$. Dampfdichte 2,4 (berechnet 2,35). Spec. Gew. 0,6823 bei 20° C.

Setzt man Isopren lange Zeit in nur theilweis gefüllten Gefässen dem Licht aus, so bekommt es bleichende Eigenschaften, wird dick und enthält nun das Oxyd $C_{10}H_8O$, welches, nach Abdestillirung des unzersetzten Isoprens in Gestalt einer weissen amorphen Masse zurückbleibt.

Das Kautschin hat dieselbe Zusammensetzung wie Isopren, aber doppelt so hohes Atomgewicht: $C_{20}H_{16}$. Siedepunkt 171°. Spec. Gew. 0,8420. Dampfdichte 4,65 (berechnet 4,699), übereinstimmend mit der des Terpentinöls.

Lässt man abwechselnd Brom und Natrium auf Kautschin oder Terpentinöl einwirken, so werden 2 At. Wasserstoff eliminirt und man erhält Cymol, genau vom charakteristischen Geruch des Kohlenwasserstoffs aus dem Kümmelöl und ganz verschieden von dem des aus Kampher bereiteten Camphogens. Gleichzeitig bildet sich neben Cymol auch ein schweres Oel von derselben Zusammensetzung und 300° C. Siedepunkt, welches der Verf. *Paracymol* nennt.

Durch Behandlung mit Schwefelsäure und zweifachchromsaurem Kali lässt sich das Cymol aus Kautschuk, Gutta-Percha oder Terpentinöl leicht in Insolinsäure überführen.

---

2) *Neue in Alkohol lösliche Farbstoffe.*

Bei der Untersuchung der Destillationsproducte des Cinchonins, welche wesentlich aus Chinolin bestehen, ist Gr. Williams auf die Entstehung zweier Farbstoffe gestossen, denen er praktische Verwendung verheisst (*Chem. News. No.* 46. *Vol. II. p.* 219).

Den einen dieser Farbstoffe gewinnt man so: 1 Th. Chinolin wird mit 1½ Th. Jodamyls eine Zeit lang gekocht,

und die dabei gebildete Krystallmasse in 6 Th. Wasser kochend gelöst. Zu dem Filtrat setzt man, während es in emailirtem Eisengeschirr mässig kocht, allmählich Ueberschuss von Ammoniak und setzt das Kochen unter zeitweiligem Zusatz verdünnten Ammoniaks eine ziemliche Zeit fort. Endlich schlägt sich eine harzige Masse nieder, die nach Entfernung der überstehenden farblosen Flüssigkeit in Weingeist mit prächtiger Purpurfarbe sich löst. Soll ein reiner blauer Farbstoff gewonnen werden, so ist bei der Bereitung das Ammoniak mit verdünnter Kalilauge zu vertauschen, und zwar so, dass von dem zur Zersetzung erforderlichen Kali nur $\frac{3}{4}$ Th. verbraucht werden, um den blauen Farbstoff niederzuschlagen, das letzte $\frac{1}{4}$ schlägt dann im Filtrat den röthlichen Farbstoff nieder. Wird dieser in Weingeist gelöst und filtrirt, so bleibt auf dem Filter eine dunkle Masse, die sich zu Zeiten in Benzol mit schön grüner Farbe löst.

---

3) *Ueber Bereitung des Anilins nach Béchamp.*

Wenn man nach dieser Methode (mittelst Eisenoxydulsalz) die Darstellung des Anilins vornimmt, so geht, wie Gr. Williams (*Chem. News. No. 47. p.* 231) beobachtet hat, bei der Destillation der rohen Base zuerst stets eine Flüssigkeit über, welche auf dem Destillat schwimmt. Diese besteht nach Trocknem mit Kalihydrat aus einem sehr geringen Antheil Anilin, etwas mehr Benzin und hauptsächlich aus Aceton $C_6H_6O_2$. Die Analyse des Destillats zwischen 65,5 und 73° C. ergab in 100 Th.:

			Berechnet.
C	61,8	61,8	62,07
H	10,8	10,7	10,34
O			27,59

Damit stimmt die Dampfdichte 2,09 wohl überein.

Die mehrfach rectificirte Flüssigkeit war farblos, durchsichtig, von dem eigenthümlichen Geruch gewisser flüchtiger Basen, rauchte in Berührung mit Salzsäure, löste

sich gänzlich darin unter Wärmeentwickelung und diese Lösung gab mit Platinchlorid kleine Oktaëder.

Da die Substanz ein wenig Anilin und Ammoniak gelöst enthält, so gab die Analyse Spuren Stickstoffs zu erkennen und einen etwas höheren Wasserstoffgehalt.

Wahrscheinlich entsteht das Aceton durch Zersetzung von ein wenig Essigsäure (oder, da der Process meist in alkoholischer Lösung ausgeführt wird, des Alkohols. D. Red.).

---

4) *Trennung der Aethylbasen von einander.*

Bekanntlich ist es nicht möglich, durch Behandlung des Jodäthyls mit Ammoniak in der für eine bestimmte Aethylbase äquivalenten Menge nur diese allein zu erzeugen, vielmehr bilden sich alle vier gleichzeitig. Zwar wird bei der Destillation das Teträthylammoniumoxydhydrat in Triäthylamin, Aethylen und Wasser zerlegt, aber das Aethylamin, Biäthylamin und Triäthylamin lassen sich trotz der Differenzen ihrer Siedepunkte durch fractionirte Destillation nicht von einander scheiden. Auf folgende Weise ist es indess A. W. Hofmann gelungen, diese Trennung zu bewerkstelligen (*Chem. News. No.* 53. *p.* 307).

Man behandelt das Gemenge der drei Aminbasen mit wasserfreiem Oxaläther, wodurch Aethylamin in Biäthyloxamid und Biäthylamin in biäthyloxaminsaures Aethyloxyd verwandelt, Triäthylamin aber nicht verändert wird. Dieses geschieht nach folgenden Gleichungen:

$$2.(C_4H_7N) + (C_4H_5O)_2C_4O_6 = C_4O_4(C_4H_5)_2H_2N_2 + 2.(C_4H_6O_2)$$

und

$$(C_4H_5O)_2C_4O_6 + C_8H_{11}N = C_4O_4(C_4H_5)_2NOC_4H_5O + C_4H_6O_2.$$

Destillirt man die Masse im Wasserbade, so geht reines Triäthylamin über. Der Rückstand besteht aus dem krystallinischen Biäthyloxamid und dem öligen biäthyloxaminsauren Aether. Ersteres krystallisirt man aus kochendem Wasser um und erhält daraus durch Destillation mit Kali reines Aethylamin. Letzteres reinigt man durch Destillation, es siedet bei 260° und zersetzt es schliesslich durch Erhitzen mit Kalilauge; es liefert reines Biäthylamin.

---

5) *Neue Krystallform des Chlornatriums.*

Dass wasserfreies Chlornatrium aus dem Urin bisweilen in Oktaëdern krystallisire, ist bekannt, dass es aber ausser mit Wasser verbunden, in Prismen vorkomme, hat man bisher nicht gewusst. R. V. Tuson hat diess Vorkommen zuerst beobachtet an einer Efflorescenz auf einer Lachsroggen-Pastete und auf einem thierischen Absatz (*Chem. News Vol. II. No. 34. p. 73*).

Die Krystalle auf der Pastete hatten sich in einem luftdicht verschlossenen Zinngefäss innerhalb dreier Jahre gebildet. Sie waren etwa ½ Zoll lang, farblos, durchsichtig, längs und quer gestreift, und zum Theil gebogen wie die bekannten Gypskrystalle. Sie waren völlig luftbeständig und wasserfrei, decrepitirten beim Erhitzen und konnten aus der wässrigen Lösung nicht wieder erhalten werden, vielmehr verwandelten sie sich dann in Würfel. Die Krystalle schienen vierseitige Prismen mit einer vierseitigen Pyramide endend zu sein.

---

6) *Verbesserung beim Brodbacken.*

Um den zur Entwickelung von Kohlensäure beim Brodbacken in Gemeinschaft mit Soda jetzt so häufig angewendeten Weinstein zu vermeiden, hat E. N. Horsford ein saures Kalkphosphat hergestellt, welches vollkommen dieselben Dienste thut und ein nahrhaftes, süsses und schmackhaftes Brod giebt (*Chem. News Vol. II. No. 42. p. 174*). Es wird in Gestalt eines trockenen Pulvers mit der erforderlichen Menge kohlensauren Natrons verwendet und wirkt auftreibend wie Hefe.

Ein vierjähriger Gebrauch in der Familie des Verf. und in der Umgegend seines Wohnorts (Philadelphia) hat den Beweis für die Heilsamkeit und Zweckmässigkeit des neuen Ersatzmittels geliefert.

XX.

Zu Hermann's Bemerkungen über die Diansäure.

Von

Fr. v. Kobell.

Wenn man die Unterniobsäure H. Rose's mit ähnlichen Säuren vergleichen will, so muss man sich zunächst verständigen, welche Säure als normale Unterniobsäure zu gelten habe, denn es sind verschiedene Säuren Unterniobsäure genannt worden. Ich habe bei meinen betreffenden Arbeiten die Säure des Niobit von Bodenmais als normale Unterniobsäure angenommen und gewiss mit Recht, da sie H. Rose in diesem Mineral zuerst bestimmt hat und heute noch als solche anerkennt. Ich habe nun gezeigt, dass andere bisher für Unterniobsäure gehaltene Säuren z. B. aus dem Samarskit, Euxenit etc. sich nicht wie die Bodenmaiser Säure verhalten, dass jene mit Salzsäure von 1,14—1,17 spec. Gew. bei Zugabe von Stanniol gekocht und dann mit etwas Wasser versetzt eine vollkommene saphirblaue Lösung geben, während die Bodenmaiser Säure unter gleichen Verhältnissen weder die blaue noch überhaupt eine merkliche Lösung giebt, und ich habe daraus geschlossen, dass jene Säuren weder Oxyde des Niobs noch des Tantals sein können, weil bei ihrer Behandlung durch Schmelzen mit Kali sowie durch Kochen mit Salzsäure und Zinn immer Unterniobsäure oder Tantalsäure hätte gebildet werden und sie sich also wie diese hätte verhalten müssen, was nicht geschieht. Hermann hat meine ausführlich angegebenen Versuche*) wiederholt und hat sie vollkommen bestätigt, er fand wie ich, dass die Säure des Samarskit sich mit der blauen Farbe löse, die des Niobit von Bodenmais dagegen keine gefärbte Flüssigkeit gebe. Statt aber darin, wie ich, ein für die Dian-

*) Dies. Journ. LXXIX, 291.

säure gegenüber der Bodenmaiser Unterniobsäure charakteristisches Kennzeichen zu sehen, kommt er auf seine schon früher geäusserte Ansicht zurück, dass die Bodenmaiser Säure aus 31,17 p.C. Tantalsäure, 59,58 niobiger Säure d. i. Unterniobsäure und 9,25 Niobsäure bestehe, und dass von ihrem Gehalt an Tantalsäure das von mir beobachtete verschiedene Verhalten gegenüber der Säure des Samarskit, Euxenit etc. herrühre, er behauptet auch, diese Tantalsäure abgeschieden und mit dem Rest die Erscheinungen der Diansäure erhalten zu haben, die er aber den genannten Säuren des Niobs zuschreibt. Abstrahiren wir von dem Vorkommen der Niobsäure, welche in den betreffenden Mineralien nicht erwiesen und von H. Rose ganz in Abrede gestellt ist, so wäre die Bodenmaiser Säure nach Hermann's Ansicht wesentlich ein Gemenge von $\frac{1}{3}$ Tantalsäure und $\frac{2}{3}$ Unterniobsäure.

Zunächst möchte ich dazu Nachstehendes bemerken. Wenn ein Chemiker eine vermeintlich einfache Säure bestimmt, wie H. Rose die Säure des Niobit von Bodenmais, und bezeichnet sie als a, und ein anderer bestimmt selbstständig eine Säure b, deren Verschiedenheit von a er beweist, wie ich mit der Säure des Samarskit, Euxenit etc. gethan habe, und wenn ausserdem noch eine Säure c bekannt ist, wie die Tantalsäure, so kann die Säure a ihre Selbstständigkeit verlieren, wenn nachzuweisen, dass sie aus b und c zusammengesetzt ist, die Säuren b und c bestehen aber wie vorher. Es wird dieses Verhältniss auch dann nicht geändert, wenn ein oder der andere Forscher die b- oder c-Säure für die a-Säure gehalten hat, weil diese Meinung ebenso irrig war als diejenige, a für eine einfache Säure zu halten. Wenn daher die Ansicht Hermann's richtig wäre, so hätte er eben bewiesen, dass die Bodenmaiser Säure a ein Gemenge von Diansäure b und von Tantalsäure c sei, aber b wäre darum nicht a, d. h. meine Diansäure nicht Rose's Unterniobsäure geworden.

Hermann's Ansicht ist schon von Oesten bestritten und von Rose nie anerkannt worden. Im Gegentheil haben Rose und alle Chemiker, welche sich mit der

Bodenmaiser Säure beschäftigten, diese immer als ganz tantalfrei befunden, gleichwohl wäre es möglich, dass sie Tantalsäure enthielte. Meine Aufstellung der Diansäure aber berührt das nicht, denn welches auch die Ansicht über die Bodenmaiser Säure sein müsse, sie ist nun einmal notorisch von ihrem Entdecker als Unterniobsäure bestimmt, charakterisirt und benannt worden, und indem ich ihr Verhalten mit dem der Säure des Samarskit etc. verglich, hat sich die wesentliche Verschiedenheit herausgestellt, die mich veranlassen musste, letztere Säure als eine eigenthümliche zu bezeichnen und mit anderen derselben Art mit einem besonderen Namen, Diansäure, zu belegen. — Es ist zu erwarten, dass H. Rose seine bisherige Ansicht gegenüber von Hermann vertheidigen wird, doch habe ich auch Versuche unternommen, die einige Aufklärung versprechen, und werde die Resultate seiner Zeit mittheilen.

Noch will ich auf die Erscheinung aufmerksam machen, dass wenn *reine Diansäure* mit Zinn und der gehörigen Menge Salzsäure von 1,14—1,17 spec. Gew. zum Kochen erhitzt wird, ein *Schäumen* der Flüssigkeit eintritt, womit deren rasche Bläuung verbunden ist; wenn dann bei fortgesetztem Kochen dieses Schäumen aufgehört hat, so ist die lösliche Verbindung (an welcher das Zinn mehr Antheil zu haben scheint als nur durch die Reduction) gebildet, und wird dann bei Zusatz von Wasser die saphirblaue Lösung erhalten.

Beim Kochen von Tantalsäure oder Unterniobsäure in ähnlicher Weise mit Salzsäure und Zinn bemerkt man das erwähnte Schäumen nicht.

XXI.

Eine Reaction der Vanadinsäure.

Gelegentlich der Darstellung der Vanadinsäure aus dem Zellerfelder Eisenstein nach Wöhler's Methode bin

ich auf ein Verhalten dieser Säure gegen Wasserstoffsuperoxyd gestossen, welches charakteristisch und fein genug ist, um dieselbe in sehr geringer Menge nachzuweisen, selbst wenn sie mit noch so viel Chromsäure gemischt ist.

Bekanntlich lassen sich sehr geringe Mengen Chromsäure durch die lasurblaue Färbung des Aethers ermitteln, welchen man mit einer angesäuerten und mit Wasserstoffsuperoxyd versetzten Lösung eines chromsauren Salzes schüttelt, oder bequemer durch Schütteln einer angesäuerten Lösung eines chromsauren Salzes mit sogenanntem ozonisirten Aether. Ich habe letzteren stets nach R. Böttger's Methode mittelst erhitzten Bimsteins bereitet.

Schüttelt man eine *angesäuerte* Lösung eines vanadinsauren Alkalis mit solchem Aether, so nimmt dieselbe eine rothe Farbe von der Schattirung des essigsauren Eisenoxyds an und der Aether bleibt ungefärbt. Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd und gewöhnlicher Aether haben denselben Erfolg und Wasserstoffsuperoxyd ohne Aether bewirkt ebenfalls die Röthung. Dasselbe findet auch durch ozonisirtes Terpentinöl statt. Aber die Röthung tritt nicht ein, wenn die vanadinsaure Lösung in eine durch Phosphor bewirkte Ozonatmosphäre gesetzt, oder wenn sie mit Sauerstoff behandelt wird, den man aus Baryumsuperoxyd oder zweifach-chromsaurem Kali mittelst Schwefelsäure entwickelt.

Der durch die Chromsäurereaction gebläute Aether färbt, wenn er mit angesäuertem vanadinsauren Alkali geschüttelt wird, die letztere Lösung sogleich roth und entfärbt sich ganz oder theilweise je nach der Menge der beiden in Wechselwirkung tretenden Stoffe. Ja die Reaction ist so empfindlich, dass gewöhnlicher Aether, der bekanntlich auch ein wenig sich ozonisirt, die Vanadinsäurelösung schon deutlich röthet, wenn er die Chromsäurelösung noch nicht bläut.

Alkohol verändert die Farbe der gerötheten Vanadinsäurelösung nicht und selbst beim Eindampfen in gelinder Wärme hält sie sich bis zu ziemlich starker Concentration der Flüssigkeit; aber plötzlich entfärbt sie sich und beim

d. Heidelberg

ge-
esium
tossen,
Caesium
kalimetall
ien scheint

ums ist viel
Kaliums. Sucht
wiederholtes Aus-
zeigen sich in dem
t, während des Er-
fallenden continuir-
und unter diesen be-
Violett zwischen Srδ und
ner Grenze, wo der Kali-
Wasser nicht mehr verringert
ein, wenn das Atomgewicht
erbundenen Metalle zusammen-
worden ist. Stellt man aus den
ndungen das Oxydhydratgemenge
ums dar und macht man ungefähr
es Gemenges kohlensauer, so zieht
dem vom Wasser befreiten Salzge-
das Caesiumoxydhydrat aus. Wieder-
ation, so gelangt man endlich an eine
Alkohol Gelöste eine constante Zusam-
Diese Grenze tritt ein, wenn das Atom-
auf 123,4 (H=1) gestiegen ist. Die
diess ungeheure Atomgewicht — nächst
od das grösste aller bisher bekannten —
a zerfliessliches Oxydhydrat, so kaustisch
gleichfalls zerfliessliches stark alkalisches

. LXXX, 477.

Die Molybdänsäure giebt mit denselben Reagentien eine gelbe Färbung. Schüttelt man mit Salzsäure angesäuertes molybdänsaures Ammoniak mit ozonisirtem Aether oder mit Wasserstoffsuperoxyd, so färben sich sowohl wässrige Lösung als Aether citronengelb, aber die Reaction ist viel unempfindlicher, man kann sie nicht in sehr verdünnten Lösungen hervorbringen. Auch hier ist es nur die saure Lösung, welche reagirt, nicht die neutrale.

Die in Wasser leicht lösliche Wolframsäure giebt weder mit Aether noch mit Wasserstoffsuperoxyd eine Reaction.

Bei der grossen Wandelbarkeit der genannten Reagentien ist es nothwendig, vor jeder Reihe schnell auf einander folgender Versuche sich dieselben frisch darzustellen. Das aus Baryumsuperoxyd durch Salz- und Schwefelsäure bereitete Wasserstoffsuperoxyd habe ich sehr wenig haltbar gefunden. Der ozonisirte Aether röthete nach 4—5 Tagen noch die Vanadinsäurelösung, während er Chromsäurelösung nicht mehr bläute. Das aus Natriumsuperoxyd dargestellte Wasserstoffsuperoxyd wirkt frisch am kräftigsten, hält sich aber am wenigsten.

Obwohl eine Reaction, über deren chemischen Vorgang man noch gänzlich im Dunkeln tappt, etwas Unerquickliches hat, so glaube ich doch vorstehende Mittheilung machen zu dürfen, weil sie vielleicht von anderer Seite verwerthbar ist. W.

XXII.
Ueber ein fünftes der Alkaligruppe angehörendes Element.

(Aus d. Sitzungsber. d. Königl. Preuss. Acad. d. Wissensch. zu Berlin.)

In der Gesammtsitzung der Academie vom 28. Febr d. J. las Herr du Bois-Reymond folgende Mittheilung

von R. Bunsen, corresp. Mitgl. d. Acad. d. d. Heidelberg den 23. Febr. 1861:

Bei der Untersuchung des neuen dem Kalium am nächsten stehenden Metalles, über welches ich der Academie am 10. Mai 1860 eine vorläufige Mittheilung gemacht habe*), und für welches ich den Namen *Caesium* (Cs) vorschlage, bin ich auf Erscheinungen gestossen, welche keinen Zweifel lassen, dass ausser diesem Caesium noch ein bisher unbekannt gebliebenes fünftes Alkalimetall existirt, welches dem Kali eben so nahe zu stehen scheint wie das Caesium.

Das Chlorplatindoppelsalz des Caesiums ist viel schwerer in Wasser löslich als das des Kaliums. Sucht man das letztere aus ersterem durch wiederholtes Auskochen mit Wasser zu entfernen, so zeigen sich in dem Maasse als der Kaliumgehalt abnimmt, während des Erblassens des zwischen Kaα und Kaβ fallenden continuirlichen Kalispectrums neue Linien und unter diesen besonders zwei höchst intensive in Violett zwischen Srδ und Kaβ. Man gelangt bald zu einer Grenze, wo der Kaligehalt durch Auskochen mit Wasser nicht mehr verringert werden kann. Dieselbe tritt ein, wenn das Atomgewicht der mit Chlor und Platin verbundenen Metalle zusammengenommen 109 (H=1) geworden ist. Stellt man aus den 10 erhaltenen Platinverbindungen das Oxydhydratgemenge des Kaliums und Caesiums dar und macht man ungefähr den fünften Theil dieses Gemenges kohlensauer, so zieht absoluter Alkohol aus dem vom Wasser befreiten Salzgemenge vorzugsweise das Caesiumoxydhydrat aus. Wiederholt man diese Operation, so gelangt man endlich an eine Grenze, wo das in Alkohol Gelöste eine constante Zusammensetzung zeigt. Diese Grenze tritt ein, wenn das Atomgewicht von 109 auf 123,4 (H=1) gestiegen ist. Die Substanz, welche diess ungeheure Atomgewicht — nächst dem Golde und Jod das grösste aller bisher bekannten — besitzt, bildet ein zerfliessliches Oxydhydrat, so kaustisch wie Aetzkali, ein gleichfalls zerfliessliches stark alkalisches

*) Dies. Journ. LXXX, 477.

kohlensaures Salz, von dem bei mittlerer Temper gegen 10 Theile in 100 Theilen absolutem Alkohol lös sind, ein wasserfreies salpetersaures Salz, das nicht Salpeter rhombisch, sondern hexagonal-krystallisirt durch eine hemiedrische Form mit dem salpetersau Natron isomorph ist u. s. w. Das Flammenspectrum ser bis zum Atomgewicht 123,4 gereinigten Subst zeigt die blauen Caesiumlinien im intensivsten Gla die violetten Linien des ungereinigten Gemenges (v Atomgewicht 109) dagegen so schwach, dass ein kle Chlorkaliumzusatz, welcher nur unmerklich auf die Li Csα einwirkt, sie durch die vom Kalium herrühre Helligkeit des Grundes schon völlig verschwinden ma Das nur einige Gramme betragende Material zu di Untersuchung war aus ungefähr 44000 Kilogrm. Di heimer Mineralwasser dargestellt. Bei Wiederholung Darstellung aus ungefähr 150 Kilogrm. Sächsischen L doliths wurde schon bei der ersten Behandlung mit Pla chlorid ein Product erhalten, das die violetten Li zwischen Srδ und Kaβ auf das allerintensivste, von Linien Csα dagegen keine Spur zeigte. Wäre dieses Lepidolith erhaltene Platindoppelchlorid ein Gemenge Caesium- und Kaliumverbindung, so müssten neben violetten auch noch die blauen Linien Csα sichtbar s da bei dem aus Dürkheimer Wasser erhaltenen Pro durch Vermehrung des Chlorkaliumgehalts immer violetten Linien zuerst verschwinden, die Caesiumli dagegen viel später, und zwar erst bei *sehr grossem Ue schuss* des Kalisalzes. Es muss daher ausser dem Kali Natrium, Lithium und Caesium noch ein fünftes Alk metall geben, welches im Dürkheimer, Kreuznacher anderen ähnlichen Mineralquellen in geringer, im Lep lith aber in grösserer Menge auftritt.

Ich bin mit der Untersuchung dieses Metalles ne der des Caesiums gegenwärtig auf das Eifrigste beschäf

XXIII.
Ueber das Fluorzirkon und seine Verbindungen.

Von

C. Marignac.

(Im Auszuge aus *Ann. de Chim. et de Phys. 3. Ser. Tom. LX*, zur Vervollständigung der vorläufigen Notiz dies. Journ. LXXX, 426.)

Die wenigen Untersuchungen über die Verbindungen des Zirkoniums aus früheren Zeiten, welche Berzelius zur Annahme der Formel $\ddot{Z}r$ für das Oxyd bewogen, sind erst ganz neuerlich um einige vermehrt und diese waren der Annahme Berzelius' für das Atomgewicht und die Formel der Zirkonerdesalze nicht günstig. Schon Berzelius selbst bemerkt, dass man das Zirkonium neben Silicium und Bor rücksichtlich seiner Eigenschaften stellen müsse; aber die Eigenschaften der Zirkonerde sind doch bedeutend verschieden von denen der Kieselsäure. Dagegen ist eine so grosse Analogie zwischen der Zirkonerde und Titansäure vorhanden, dass, wenn man nicht lange Zeit hindurch über die analoge Zusammensetzung der Titansäure und Kieselsäure in Zwiespalt gewesen wäre, die drei Körper Titan, Silicium und Zirkonium ohne Zweifel in eine Gruppe vereinigt worden wären. Erst die Untersuchungen über die Dampfdichten des Chlorsiliciums und Chlortitans stärkten die Ansichten über die Constitution der correspondirenden Säuren als aus 1 At. Metall und 2 At. Sauerstoff bestehend; darauf reihten H. Deville und Troost (LXXIV, 201) das Chlorzirkonium als $ZrCl_2$ ebenfalls zufolge der Dampfdichte in diese Gruppe, und dasselbe sucht Marignac durch die Untersuchung der Fluorzirkonverbindungen nachzuweisen. Wir entnehmen diesem umfangreichen Aufsatze die wesentlichen Thatsachen.

Zur Darstellung des Materials dienten fast ganz farblose Zirkone, wie sie früher von den Uhrmachern verwendet wurden, wahrscheinlich aus Ceylon herrührend. Nur

auf eine Weise gelangt man leicht, sicher und bequem zur Gewinnung des Fluorzirkons, nämlich durch Schmelzen des pulverisirten und gesiebten Zirkons mit dem 2—3fachen Gewicht Fluorkaliums. Arbeitet man mit nicht mehr als 20—30 Grm. Mineral, dann reicht eine Weingeistlampe als Wärmequelle aus, sonst ist Kohlenfeuer nöthig. In der leicht schmelzenden Masse ist nach etwa 15 Minuten die Zersetzung beendet. Man giesst aus, zerkleinert die Schmelze und kocht sie mit Flussäure haltigem Wasser aus, ohne das Kieselfluorkalium zu lösen. Das Kalium-Zirkonfluorid löst sich in heissem Wasser leicht und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder aus in Krystallen, von denen man in der Mutterlauge nur noch einen kleinen Theil rückständig findet. Es bedarf nur einer einzigen Umkrystallisirung, um das Salz ganz rein zu erhalten. Aus diesem gewinnt man die Zirkonerde am einfachsten durch starkes Glühen mit Schwefelsäure und Auslaugen mit heissem Wasser. Zwar hinterbleibt dann die Erde unlöslich in Säuren, selbst in Flusssäure, aber sie lässt sich leicht durch schwaches Glühen mit Fluorammonium in lösliches Fluorür verwandeln, und dieses ist nach Lösung in Flusssäure sofort geeignet, die gewünschten Doppelfluorüre zu liefern, man braucht nur die Oxyde oder kohlensauren Salze der betreffenden Metalle einzutragen.

Eine Beimengung der von Svanberg zuerst und allein in Zirkonen gefundenen Norerde hat der Verf. so wenig in seinen Präparaten entdecken können wie Berlin (s. dies. Journ. LVIII, 145).

Berechnet man aus Berzelius' Analysen der schwefelsauren Zirkonerde das Atomgewicht des Zirkoniums mit Zugrundelegung der Formel $\dot{Z}r$, so ergiebt sich die Zahl 44,68. Diese ist aber ein wenig zu niedrig, und der Verf. hat daher die Zahl 45 adoptirt, ohne sie jedoch als äusserst genau anzusehen.

Das Zirkonfluorid vereinigt sich zwar mit den meisten Fluorüren basischer Metalle, indessen hat es keine sehr scharf ausgesprochen sauren Eigenschaften, und die Ver-

bindungen gehören viel weniger constant, als es beim Silicium-, Titan- und Zinnfluorid der Fall ist, einem bestimmten Typus an. Man findet daher auch weniger Beispiele des Isomorphismus zwischen diesen vier Gliedern einer Gruppe, als man es sonst erwarten sollte. Nur das Zink- und Nickel-Zirkonfluorid sind den ensprechenden Kieselfluor-, Titanfluor- und Zinnfluorverbindungen zum Verwechseln ähnlich.

Alle Fluorzirkonsalze mit Ausnahme derer des Kaliums und Natriums zersetzen sich beim Glühen an der Luft durch die Feuchtigkeit und es lässt sich von dieser Eigenschaft behufs analytischer Bestimmung sehr wohl Gebrauch machen, wenn man nur die Vorsicht übt, im Beginn so lange ganz schwach zu erhitzen, bis kein Fluorwasserstoff mehr entweicht; sonst entwickelt sich Fluorzirkon.

Im Allgemeinen ist das Verhältniss des Fluors im basischen Fluormetall zu dem im Zirkonfluorid folgendes 1 : 4; 2 : 4; 3 : 4; 4 : 4, am häufigsten findet sich das 2 : 4. Nur das sehr gut krystallisirte Natrium-Zirkonfluorid hat eine ganz ungewöhnliche Zusammensetzung.

Folgendes sind die näher untersuchten Salze.

Zirkonfluorid, $ZrF_2 + 3\dot{H}$.

Es scheidet sich beim langsamen Verdampfen einer mit etwas Flusssäure versetzten wässrigen Lösung in kleinen glänzenden schiefen Prismen aus, die in reinem Wasser nicht ganz ohne Zersetzung löslich sind, unter der Rothgluth allmählich alles Fluor verlieren und sich in Zirkonerde umwandeln und ihr Krystallwasser nicht ohne partielle Zersetzung beim Trocknen abgeben.

Durch Fällung der Lösung mit Ammoniak erhält man Zirkonerde, welche ein wenig basisches Fluorür zurückhält.

Kalium-Zirkonfluorid.

1) Die Verbindung $KF + ZrF_2$ entsteht gewöhnlich, wenn man Lösungen der beiden Constituenten zusammengiesst, wenigstens kann sie sogleich durch Auflösen und

Auskrystallisiren des zuerst abgeschiedenen Salzes erhalten werden.

Die Krystalle sind bald nadelförmige, bald kurze Prismen des rhombischen Systems mit Combinationen horizontaler Prismen und eines Oktaëders (ähnlich wie beim Salpeter) oder auch der geraden Endfläche oder blos horizontaler Prismen. Axenverhältniss $a:b:c = 1:1{,}7496:1{,}0612$. Sie sind wasserfrei, schmelzen bei Rothgluth und geben dabei mit der Zeit etwas Fluorwasserstoff ab. Bemerkenswerth ist die steile Löslichkeitscurve derselben für verschiedene Temperaturen: 1 Th. Salz bedarf bei $+2^0$ C. 128 Th., bei $+15^0$ 71 Th., bei 19^0 59 Th. und bei $+100^0$ nur 4 Th. Wasser zur Lösung. Daher gewinnt man nur bestimmbare Krystalle aus wenig concentrirten und langsam erkaltenden Lösungen.

Die Analyse des Salzes wird sehr leicht durch Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure und starkes Glühen sicher bewerkstelligt. Im Rückstand bleibt reine Zirkonerde und in Lösung geht neutrales Kalisulfat. Die auf solche Weise ermittelte Zusammensetzung des Salzes führte zu der obigen Formel, in 100 Th.:

	Atomgew.	Berechn.	Gefunden.			
ZrF_2	83	58,86	58,64	58,78	58,67	59,02
KF	58	41,14	40,87	41,07	40,67	41,04

2) Die Verbindung $3.KF + 2.ZrF_2$ bildet sich nur bei Anwesenheit eines grossen Ueberschusses von Fluorkalium und zersetzt sich in das vorige Salz, wenn man sie aus Wasser umkrystallisiren will. Sie bildet kleine scharfe reguläre Oktaëder, zuweilen mit Combinationen des Würfels, die bei Rothgluth ohne Gewichtsverlust decrepitiren.

3) Die Verbindung $KF + 2\,ZrF_2 + 2\dot{H}$ bildet sich nur bei Ueberschuss von Zirkonfluorid und zersetzt sich mit Wasser. Die schiefen rhombischen Prismen sind ziemlich schlecht ausgebildet, verlieren bei 100° ihr Wasser und später Fluorwasserstoff.

Ammonium-Zirkonfluorid.

Das Salz $NH_4F + ZrF_2$ bildet wie das Kaliumdoppelsalz rhombische Prismen mit Oktaëdern, Makrodoma und

Pinakoiden, welche in Folge des sehr stark ausgebildeten Brachypinakoids und der hervortretenden geraden Endfläche tafelförmig erscheinen. Axenverhältniss a:b:c =1:1,7426:1,1482. Es verliert bei 100° nichts an Gewicht und hinterlässt beim Glühen 50,8 p.C. reine Zirkonerde.

Die Verbindung $3.NH_4F+2.ZrF_2$ entsteht auf analoge Art wie das entsprechende Kalisalz, dem sie isomorph ist.

Die beiden Zirkondoppelfluoride des Kaliums und Ammoniums mit 3 At. Alkalifluorür haben dieselbe Zusammensetzung wie die entsprechenden Fluortitanverbindungen, sind aber nicht denselben isomorph, denn die letzteren gehören dem quadratischen System an. Inzwischen herrscht doch eine gewisse Aehnlichkeit zwischen beiden, insofern das Ammonium-Titanfluorid dem Cuboktaëder zum Verwechseln ähnelt. Gleiche Beziehungen kennt man zwischen jodsaurem Kali (Würfel) und jodsaurem Ammonium (quadratisches Prisma), und chlorsaurem Natron (Würfel) und chlorsaurem Silberoxyd (prismatisch), bei denen man eigentlich Isomorphismus erwartet.

Da die Axenverhältnisse der Kalium- und Ammonium-Zirkonfluoride, $KF+ZrF_2$ und NH_4F+ZrF_2, mit denen des Arragonits und Salpeters sehr nahe übereinstimmen, da letztere beide auch in Rhomboëdern und die den beiden Zirkonfluoriden entsprechenden Zinnfluorid- und Titanfluoridverbindungen in Rhomboëdern mit 107 und 108° krystallisiren, so drängt sich die Vermuthung auf, dass vielleicht auch die Zirkonfluoride des Kaliums und Ammoniums dimorph sein könnten und ihre andere Form dann mit der der Zinn- und Titanfluoride übereinstimmen würde.

Natrium-Zirkonfluorid, $5.NaF+4.ZrF_2$.

Man bereitet dieses Salz entweder direct oder durch doppelte Zersetzung des Kalium-Zirkonfluorids mit Chlornatrium. Wie man auch die Verhältnisse der Zusammenmischung wählen möge, immer scheidet sich das Salz von obiger Formel aus. Gute Krystalle erhält man nur durch Verdampfen bei 50—60°, und zwar muss ein sehr reines

Product in Lösung sein. Zuerst scheiden sich nur warzige Gruppen aus, aber nach wiederholtem Umkrystallisiren erscheinen messbare tafelförmige schiefe Prismen auch Zwillinge. Die warzigen Gruppen haben übrigens mit den deutlich ausgebildeten Krystallen gleiche Zusammensetzung.

Das Salz ist schwer in Wasser löslich, es erfordert 258 Th. Wasser von $+18^0$ und 60 Th. siedendes. Bei Rothglühhitze verändert es sein Gewicht nicht.

Die Zirkonfluoride des *Baryums*, *Strontiums* und *Calciums* sind unlösliche Niederschläge, die keine Bürgschaft für ihre Reinheit bieten. Der Barytniederschlag, den Chlorbaryum in Kalium-Zirkonfluorid bewirkte, hatte die Formel $3BaF + 2ZrF_2 + 2\dot{H}$, aber er lässt Zweifel, ob ihm nicht Fluorbaryum beigemengt war. Krystallinisch und etwas mehr löslich erscheint das Blei-Zirkonfluorid, aber es zersetzt sich mit Wasser sogleich.

Magnesium-Zirkonfluorid, $MgF + ZrF_2 + 5\dot{H}$.

Dasselbe gewinnt man bei langsamer Verdunstung in kleinen glänzenden Krystallen, welche mit dem Mangan-Zirkonfluorid isomorph sind. Es ist nur wenig in Wasser löslich, in der Glühhitze verliert es alles Fluor und es lässt sich aus dem Rückstand durch wiederholte Digestion mit starker Salzsäure alle Magnesia ausziehen.

Mangan-Zirkonfluorid, $MnF + ZrF_2 + 5\dot{H}$.

Schiefe rhombische Prismen, oft auch Zwillige, deren Zusammensetzungsfläche die Basis ist, abgeplattet und spaltbar nach der Basis. Die Analyse desselben macht sich am leichtesten durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure, schwaches Glühen und Behandlung mit verdünnter Salzsäure, wodurch alles Mangan in Lösung geht und die Zirkonerde rein zurückbleibt. Auch durch Glühen ohne Zusatz von Schwefelsäure zerlegt es sich.

Wenn dieses Salz mit überschüssiger Flusssäure und kohlensaurem Manganoxydul behandelt wird, so erhält man rosenrothe glänzende schiefe Prismen, $2MnF + ZrF + 6\dot{H}$,

die sich in kaltem Wasser lösen, mit heissem Wasser zersetzen, indem Manganfluorür sich abscheidet.

Cadmium-Zirkonfluorid, $2CdF + ZrF_2 + 6\dot{H}$.

Dieses ist mit dem zuletzt erwähnten Mangansalz isomorph. Es löst sich unzersetzt in Wasser und wird daraus wieder gewonnen.

Vermischt man seine Lösung mit Ueberschuss von Fluorzirkon, so scheiden sich beim Verdampfen blättrige Krystalle in fächerförmigen Gruppen aus, die aus $CdF + 2.ZrF_2 + 6\dot{H}$ bestehen.

Ein Salz aus gleichen Atomen beider Fluorüre scheint nicht zu existiren.

Zink-Zirkonfluoride.

Ein sehr leicht lösliches Salz, $ZnF + ZrF_2 + 6\dot{H}$, scheidet sich in schönen und grossen Krystallen des hexagonalen Systems aus (sechsseitige Prismen mit Rhomboëdern combinirt), spaltbar nach den Prismenflächen.

Enthält die Lösung Ueberschuss an Fluorzink, so erhält man schiefe rhombische Prismen, $2.ZnF + ZrF_2 + 12\dot{H}$, die mit dem analog zusammengesetzten Nickelsalz isomorph, in kaltem Wasser leicht löslich sind, im Kochen aber sich zersetzen.

Beide Salze sind durch Glühen zerstörbar, der Rückstand von Zirkonerde ist durch Salzsäure nur schwer vom Zinkgehalt zu befreien.

Nickel-Zirkonfluoride.

Die Verbindung $NiF + ZrF_2 + 6\dot{H}$ ist mit der entsprechenden Zinkverbindung wie mit Fluorsilicat und Zinnfluorid des Nickels isomorph.

Das Salz $2.NiF + ZrF_2 + 12\dot{H}$ erhält man nur schwer in glänzenden bestimmbaren schiefen Prismen, die vielfältige Zusammenwachsungen zeigen. Es bildet sich bei Anwesenheit von überschüssiger Flusssäure und Fluornickel leicht, löst sich unverändert wieder in Wasser, zersetzt sich aber bei längerem Kochen ein wenig.

Ein Salz von der Formel $(KF + ZrF_2) + (NiF + ZrF_2) + 8\dot{H}$ scheidet sich beim Vermischen von Kalium- mit Nickel-Zirkonfluorid in blassgrünen messbaren schiefen Prismen aus, die sehr wenig in Wasser löslich sind, bei 100° keinen Gewichtsverlust erleiden und bei höherer Temperatur gleichzeitig mit dem Wasser Fluorwasserstoff verlieren.

Kupfer-Zirkonfluoride.

Löst man in einer sauren Fluorzirkonlösung kohlensaures Kupferoxyd, so bildet sich gewöhnlich die Verbindung $3.CuF + 2.ZrF_2 + 16\dot{H}$. Sie scheidet sich in schönen blauen bestimmbaren schiefen Prismen aus, auch wenn ein Ueberschuss von Fluorzirkon in der Lösung war. Im letzteren Fall erhält man auch beim Verdampfen gleichzeitig blassblaue Krusten, die jedoch nur ein durch Kupfersalz verunreinigtes Fluorzirkon zu sein scheinen.

Setzt man zu der Lösung des vorigen Salzes Flusssäure und kohlensaures Kupferoxyd, so erhält man schöne blaue Krystalle der Verbindung $2CuF + ZrF_2 + 12\dot{H}$, welche in kaltem Wasser sich leicht lösen, im Kochen sich aber zersetzen. Die Krystalle sind augenscheinlich mit denen der entsprechenden Zink- und Nickelverbindung isomorph, doch zeigen sie einige Abweichungen in der Entwickelung gewisser Flächen. Darum muss man ihrer Grundgestalt eine andere Stellung geben, welche wohl auch für die beiden anderen Salze zweckmässig zu wählen wäre.

Im Anschluss beschreibt der Verf. einige andere Fluorüre, deren Kenntniss noch unvollständig war.

Kieselfluor-Ammonium, $NH_4F + SiF_2$.

Bei einer früheren Gelegenheit hat der Verf. die eigenthümliche Gestalt dieses Salzes, welches in Cubooktaëdern krystallisirt, beschrieben. Es fanden sich unter diesen bisweilen einige hexagonale Lamellen von derselben chemischen Zusammensetzung wie die regulären Krystalle.

Nachmals schieden sich aus einer mit Ammoniak abgesättigten unreinen Flusssäure etwas mehr solcher Krystalle aus, deren Analyse dasselbe Resultat gab.

Das Kieselfluor-Ammonium ist also dimorph. Wenn man die hexagonalen Krystalle aber in Wasser löst, so giebt die Lösung bis auf den letzten Tropfen nichts als Cubo-Oktaëder.

Die hexagonalen Blätter verändern sich nicht bei 100°, weiterhin werden sie weiss, ehe sie sich verflüchtigen; das reguläre Salz decrepitirt stark und wird nicht weiss vor seiner Verflüchtigung. Die Analyse ergab in 100 Th.:

			berechnet
NH_4	20,03	—	20,22
Si	15,85	14,97	15,73
F	—	64,68	64,05.

Fluorzink, $ZnF + 4\dot{H}$.

Dieses in Wasser nur wenig lösliche Salz bildet kleine ziemlich glänzende Krystalle, welche aus vorherrschenden Flächen eines Rhombenoktaëders in Combination mit dem brachydiagonalen Doma und einem Prisma $\infty\breve{P}_2$ bestehen. Es verliert bei 100° sein Wasser fast vollständig und hinterlässt bei Luftzutritt geglüht 46,37 p.C. Zinkoxyd.

Ammonium-Eisenfluorid, $3.NH_4F + FeF_3$.

Kleine farblose, sehr glänzende reguläre Oktaëder, welche nur wenig in Wasser sich lösen und bei 100° keinen Gewichtsverlust erleiden. Sie hinterlassen geglüht 35,8 p.C. Eisenoxyd und werden durch Ammoniak vollständig zerlegt.

XXIV.

Ueber die Verbindungen der Salpetersäure mit Eisenoxyd.

Bekanntlich entsteht bei Behandlung des Eisens mit Salpetersäure von 1,115 spec. Gew. und darunter nur sal-

petersaures Eisenoxydul, gemischt mit salpetersaurem Ammoniak ($10\dddot{N} + 8Fe + 3\dot{H} = 8F\dot{e}\dddot{N} + N\dot{H}_4\dddot{N}$). Hat aber die Säure ein höheres specifisches Gewicht, dann bildet sich nur Eisenoxydsalz und die Menge des gelösten Eisenoxydes im Verhältniss zur vorhandenen Salpetersäure ist sehr wechselnd. Scheurer-Kestner hat versucht, die Natur der unter verschiedenen Bedingungen entstehenden Eisenoxydnitrate genauer zu erforschen (*Ann. de Chim. et Phys.* 3. *Sér. LV.*). (Vorläufige Notiz darüber d. Journ. LXXVI, 503.)

Wenn man einige Zeit Eisen mit einer Salpetersäure von höherem specifischen Gewicht in Berührung gelassen hat, so bilden sich mehr oder weniger basische Salze, die als Gallert in der Flüssigkeit schwimmen und in Wasser von 40° sich nach einiger Zeit lösen. Will man die Entstehung dieser Salze vermeiden, so muss das Eisen aus der Säure entfernt werden, sobald die Einwirkung sich zu mässigen beginnt. Im Augenblick, wo die durch die chemische Reaction hervorgerufene Wärme den höchsten Grad erreicht hat, ist die Salpetersäure schon gesättigt und nachher entsteht ein Theil eines basischen Salzes, der jedoch gelöst bleibt. So enthielt eine Lösung, mit Säure von 1,241 spec. Gew. bereitet, auf 25,58 Th. $\dddot{N}$ 14,39 $\bar{F}e$, solche mit Säure von 1,263 spec. Gew. auf 27,03 $\dddot{N}$ 14,96 $\bar{F}e$, solche mit Säure von 1,285 spec. Gew. auf 28,06 $\dddot{N}$ 15,81 $\bar{F}e$ und solche mit Säure von 1,308 auf 29,81 $\dddot{N}$ 17,62 $\bar{F}e$. Es war also in allen Fällen mehr Eisenoxyd gelöst, als dem neutralen Nitrat (100 $\dddot{N}$ auf 49,444 $\bar{F}e$) entspricht.

Die Lösungen sind braun, entfärben sich bei Zusatz von Wasser und Salpetersäure ohne Niederschlag und zersetzen sich beim Kochen unter Abscheidung eines ochrigen Niederschlages und Entwickelung von Säure. Die beiden Flüssigkeiten mit dem geringsten Eisengehalt krystallisirten bei —10°, die anderen nicht.

Führt man in eine Säure von 1,332 spec. Gew. eine angemessene Menge Eisen ein, so scheiden sich aus der Lösung von 1,580 spec. Gew. beim Erkalten schöne rechtwinklige braune Prismen ab, die auf Papier getrocknet

fast farblos werden. Am leichtesten und sichersten gewinnt man die Krystalle aus 25 Th. einer Säure von 1,382 spec. Gew., in welcher 3½ Th. Eisen gelöst sind; diess entspricht etwa 4 Aeq. $\dddot{N}$ auf 2 Aeq. Fe; $4\dddot{N} + 2Fe = \ddddot{F}e\dddot{N}_3 + \ddot{N}$.

Die Krystalle lösen sich in jeglichem Verhältniss in Wasser und Alkohol zu einer braunen Flüssigkeit, sie sind sehr deliquescent, ihre braune Lösung wird durch Salpetersäure entfärbt. Im trocknen Wasserstoffstrom getrocknet bestehen sie aus $\ddddot{F}e\dddot{N}_3 + 18\dot{H}$, in 100 Th.:

		berechnet
$\ddddot{F}e$	19,50	19,80
$\dddot{N}$	40,40	40,10
$\dot{H}$	—	40,10.

In Wasser löst sich das Salz unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung; 2 Th. Krystalle und 1 Th. Wasser bewirken einen Temperaturabschlag von 18,75°. In der Wärme zersetzt es sich leicht; bei + 50° C. entwickeln sich schon Dämpfe von Salpetersäure.

Wird die Lösung des Salzes mit Alkali so lange versetzt, bis der entstandene Niederschlag sich nicht mehr löst, so bildet sich eine dunkelrothe Lösung, die nicht ein Doppelsalz, sondern ein basisches lösliches Nitrat enthält, denn hat man die Operation mit kohlensaurem Kali ausgeführt, so scheidet Alkohol reinen Salpeter aus und zwar so viel, als dem angewandten Kalicarbonat entspricht, und die Lösung bleibt roth. Dieses basische Salz erhält man direct, wenn 100 Th. neutrales Eisenoxydnitrat durch überschüssiges Ammoniak zersetzt werden und das daraus erhaltene Eisenoxydhydrat mit einer Lösung von 200 Th. des krystallisirten Salzes digerirt wird. Es löst sich das Eisenoxyd vollständig, aber die Lösung zersetzt sich schon bei 50°.

Dampft man sie zwischen 30 und 40° ein, so wird sie erst syrupdick und zuletzt liefert sie eine amorphe schwarze glänzende Masse, die aus $\ddddot{F}e\dddot{N}_2$ besteht, sich leicht in Wasser und Weingeist löst, aber durch Salpetersäure aus der

Lösung wieder gefällt wird, um sich nachher wieder in Wasser zu lösen.

Wird auf ähnliche Art wie vorher Eisenoxydhydrat aus 200 Th. des neutralen Nitrates bereitet und mit 100 Th. der Krystalle digerirt, so löst es sich auch hier völlig, wenn die Concentration der Lösung nicht zu stark ist, aber beim Verdampfen zwischen 30 und 40° entsteht schon ein wenig Niederschlag. Die trockene schwarze glänzende Masse löst sich in Wasser und Alkohol nicht mehr vollständig und die Zusammensetzung ist nicht $\dddot{F}e\dddot{N}$, wie man erwarten sollte, sondern reicher an Eisenoxyd und ärmer an Salpetersäure. Auch aus dieser Lösung fällt Salpetersäure das Salz unverändert heraus.

Alle drei Nitrate werden in ihrer wässrigen Lösung durch Kochen zersetzt, indem sie Niederschläge geben, die bei 100° schwarze und glänzende Massen, zerrieben ein hellgelbes Pulver darstellen.

Das aus dem neutralen Nitrat so gewonnene basische Salz hat während der ganzen Dauer des Kochens die Zusammensetzung $\dddot{F}e_2\ddot{\dddot{N}} + \dot{H}$, das aus dem $\dddot{F}e\dddot{N}_2$ sich niederschlagende die Zusammensetzung $\dddot{F}e_2\ddot{\dddot{N}} + 2\dot{H}$, während die Zusammensetzung der kochenden Lösung die ursprüngliche bleibt, denn es verdampft der dem basischen Niederschlag entsprechende Theil Salpetersäure völlig. Das aus dem zweibasischen Nitrat $\dddot{F}e\ddot{\dddot{N}}$ durch Kochen sich abscheidende Salz hat die Zusammensetzung $\dddot{F}e_4\ddot{\dddot{N}} + 3\dot{H}$.

Schliesslich erwähnen wir einiger Versuche des Verf. über den sogenannten passiven Zustand des Eisens. Salpetersäure von 1,384 spec. Gew. greift das Eisen noch heftig und schnell an, aber wenn die Lösung sich ihrer Sättigung nähert, wird das Eisen glänzend und passiv. Stellt man es dann in Säure von geringerem specifischen Gewicht, so bleibt es unangegriffen, es sei denn, dass man es mit einem anderen Stück Eisen in Berührung bringt. Hat man diess gethan und die heftige Gasentwickelung begonnen, und bringt dasselbe sogleich in die erste Eisenlösung, so nimmt es nach wenigen Augenblicken seinen

passiven Zustand wieder an. Die Ursache davon liegt nicht in dem Sättigungsgrad der Säure mit Eisenoxyd, denn das eine Mal trat der passive Zustand ein, als das Verhältniss der Säure zum gelösten Oxyd war = 2,5 : 1, das andere Mal war es = 2,3 : 1 und das dritte Mal = 2,4 : 1, immer also war mehr Säure vorhanden, als dem neutralen Salze entspricht.

XXV.

Ueber ein Doppelsalz aus kohlensaurem Kalk und Chlorcalcium.

Von

J. Fritzsche.

(Aus dem *Bullet. de l'acad. de St. Petersbourg.*)

Beim Auflösen von krystallisirtem Chlorcalcium, welches zu technischen Zwecken in grosser Menge dargestellt worden war, blieb eine kleine Menge eines sandartigen Pulvers ungelöst, welches, so lange die Chlorcalciumlösung concentrirt war, ein gelbliches Ansehen hatte, in verdünnter Lösung aber nach einiger Zeit blendend weiss wurde. Dem Grunde dieses Verhaltens nachforschend, fand ich, dass das fragliche Pulver aus Krystallen einer Doppelverbindung von Chlorcalcium mit kohlensaurem Kalk bestand, und dass die Veränderung seines Ansehens von einer Zersetzung herrührte, welche es durch Wasser erleidet. Uebergiesst man nämlich die Krystalle auf einer Glasplatte mit Wasser und betrachtet sie unmittelbar darauf durch das Mikroskop, so findet man sie in den ersten Augenblicken noch vollkommen durchsichtig und bemerkt keinerlei Veränderung an ihnen; bald aber beginnt auf ihrer Oberfläche zuerst eine Trübung und dann eine körnige Ausscheidung sichtbar zu werden; nach und nach verlieren sie, in Folge der allmählichen Auflösung des Chlor-

calciums, ihre Durchsichtigkeit gänzlich, und endlich bleiben von ihnen nur zusammenhängende, der Form und Grösse der Krystalle entsprechende Gerippe von kohlensaurem Kalk übrig. Bei der Berührung oder durch gelinden Druck zerfallen diese Gerippe, und bei der Betrachtung ihrer Bruchstücke durch das Mikroskop erkennt man, dass sie grösstentheils aus Rinden bestehen, welche durch Aneinanderreihung sehr kleiner *kugeliger* Massen entstanden sind; zwischen ihnen finden sich auch einzelne Kugeln und andere kleine Gemengtheile von nicht deutlich erkennbarer Form, aber keinerlei deutlich-krystallinische Bildungen. Aus diesem Verhalten folgt nothwendig, dass das Doppelsalz sich als solches aufgelöst haben muss, und dass der kohlensaure Kalk sich erst aus dieser, unmittelbar nach dem Entstehen sich zersetzenden Auflösung abgeschieden hat; aus der Kugelform aber, welche er dabei annimmt, ergiebt sich, dass seine Ausscheidung in einem, nach G. Rose*) der Kreide eigenthümlichen, dritten heteromorphen Zustande stattgefunden hat, welchem der Name des amorphen beigelegt worden ist.

Bei der Beobachtung dieser Zersetzung erkannte ich ausserdem noch, dass das fragliche Pulver nicht aus reinem Doppelsalze bestand, sondern mehrere fremdartige Beimengungen enthielt, namentlich Körner von Quarzsand, kleine Krystalle von Gyps und noch andere kleine Krystalle, welche sich ohne Rückstand auflösten und wahrscheinlich aus Kochsalz bestanden; die letzteren namentlich waren sehr klein und konnten durch die weiter unten beschriebene Behandlung grösstentheils entfernt werden.

Da das Doppelsalz nur in sehr kleiner Menge in der ganzen Masse des Chlorcalciums vertheilt und nur selten nesterartig in etwas grösserer Anhäufung näher beisammen sich fand, so gelang es mir nicht, es ohne Anwendung von Wasser zu sammeln, um es aber in möglichst unzersetztem Zustande zu erhalten, verfuhr ich auf folgende Weise. Das grösstentheils aus compacten Krystallmassen und nur auf der Oberfläche aus einzelnen Krystal-

*) Dies. Journ. LXXXI, 837.

len bestehende Chlorcalcium wurde nach dem Zerschlagen der Flasche, in der es sich gebildet hatte, in kleine Stücke zerschlagen und in einem Porcellangefässe unter beständigem Umrühren aus einer Spritzflasche mit einem feinen Wasserstrahle bespritzt; sobald die gebildete Auflösung das Chlorcalcium beinahe bedeckte, wurde sie abgegossen und so fortgefahren, bis nur noch wenig Chlorcalcium ungelöst geblieben war, welches nun mechanisch entfernt wurde, indem die Flüssigkeit mit dem in ihr enthaltenen Bodensatze durch ein Nesseltuch geseiht wurde, dessen Maschen hinreichend gross waren, um den Krystallen des Doppelsalzes den Durchgang zu gestatten. Aus der durchgeseihten Flüssigkeit setzte sich nun bald eine Schicht des Doppelsalzes als sandartiges Pulver ab, welches auf ein Seihtuch von feinem Nesseltuche gebracht und auf diesem durch mehrmaliges Eintauchen in die abgelaufene Flüssigkeit, so wie auch durch Aufgiessen neuer Chlorcalciumlösung von allen feineren Gemengtheilen möglichst getrennt wurde; dann wurde das Nesseltuch mit dem darauf zurückgebliebenen Doppelsalze so lange zwischen Fliesspapier gepresst, bis fast alle ihm anhängende Flüssigkeit aufgesogen worden war, und zuletzt noch das vom Nesseltuche abgenommene Doppelsalz durch weiteres Pressen zwischen mehrmals erneutem Fliesspapier möglichst von aller Mutterlauge befreit. So wurde es endlich in ziemlich trockenem Zustande erhalten, in welchem ich es zu Analyse I. unmittelbar anwendete, weil ich der Meinung war, es müsse hygroskopisch sein; später aber fand ich, dass es im Gegentheile, wenigstens in der trockenen Luft unserer geheizten Zimmer, beim Liegen an derselben noch etwas Wasser verlor und dann ein vollkommen trockenes Ansehen erhielt. Da aber in dieser trockenen Luft krystallisirtes Chlorcalcium trocken bleibt und eine Lösung davon zu Krystallen eintrocknet, so konnte diese Trockenheit keinen Beweis für die Entfernung alles anhängenden Chlorcalciums abgeben, und da ferner wegen der Zersetzbarkeit des Doppelsalzes eine weitere Behandlung desselben mit Lösungsmitteln zur Entfernung der ihm noch anhängenden Mutterlauge nicht angewendet werden konnte,

so war es unmöglich, das Doppelsalz in vollkommen reinem Zustande zu erhalten; die Analysen desselben konnten daher auch nur annähernde Resultate geben, dennoch aber ergiebt sich aus ihnen mit Bestimmtheit, dass das Doppelsalz aus 1 At. Chlorcalcium, 2 At. kohlensaurem Kalk und 6 At. Krystallwasser zusammengesetzt ist.

I. 2,000 Grm. wurden mit Wasser übergossen und, während zuweilen umgerührt wurde, damit so lange stehen gelassen, bis die vollständige Zersetzung erfolgt war, worauf der ungelöst gebliebene Rückstand auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei $+110^{0}$ C. getrocknet, und nun gewogen wurde; seine Menge betrug 0,960 Grm., beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure liess er aber einen 0,020 Grm. betragenden, grösstentheils aus Quarzsand bestehenden unlöslichen Rückstand, und es waren also nur 1,980 Grm. Doppelsalz angewendet und nur 0,940 Grm. oder 47,47 p.C. kohlensaurer Kalk erhalten worden. Die von letzterem abfiltrirte Flüssigkeit wurde, mit Schwefelsäure versetzt, abgedampft und gab 0,628 Grm. geglühten schwefelsauren Kalk, welche 0,512 Grm. oder 25,86 p.C. wasserfreien Chlorcalciums entsprechen. Als Verlust waren demnach 26,67 p.C. Krystallwasser erhalten worden.

II. 1,650 Grm. einer anderen Portion verloren beim Liegen an der Luft 0,011 Grm., und die rückständigen 1,639 Grm. liessen bei der Behandlung mit Wasser 0,778 Grm. unlöslichen Rückstand, wovon 0,014 Grm. in Chlorwasserstoffsäure unlöslich waren; 1,625 Grm. des Doppelsalzes hatten also 0,764 Grm. oder 47,01 p.C. kohlensauren Kalk gegeben. Die von letzterem abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit oxalsaurem Ammoniak gefällt und durch gelindes Glühen des erhaltenen Niederschlages 0,395 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten, welche 0,438 Grm. oder 26,95 p.C. wasserfreiem Chlorcalcium entsprechen. Der Verlust an Krystallwasser betrug 26,04 p.C.

III. 2,710 Grm. einer neuen Portion gaben beim Auflösen in Salpetersäure in einem Geissler'schen Apparate einen Verlust von 0,544 Grm. Kohlensäure, es blieben aber dabei 0,085 Grm. unlöslicher Rückstand; es waren also

nur 2,625 Grm. Doppelsalz angewendet und daher 20,71 p.C. Kohlensäure = 47,22 p.C. kohlensaurer Kalk erhalten worden.

IV. 1,410 Grm. Doppelsalz wurden in Salpetersäure gelöst und liessen dabei 0,040 Grm. unlöslichen Rückstand; die Lösung der 1,370 Grm. des Doppelsalzes wurde mit salpetersaurem Silber gefällt und dadurch 0,910 Grm. geschmolzenes Chlorsilber erhalten, welche 0,225 Grm. oder 16,42 p.C. Chlor = 25,75 p.C. Chlorcalcium entsprechen.

V. 0,420 Grm. eines auf die weiter unten anzugebende Weise dargestellten Doppelsalzes gaben als in Wasser unlöslichen Rückstand 0,201 Grm. oder 47,85 p.C. kohlensauren Kalk, welcher sich ohne Rückstand in Chlorwasserstoffsäure löste; aus der wässrigen Lösung wurden durch Fällen mit oxalsaurem Ammoniak und sorgfältiges Glühen des Niederschlages 0,098 Grm. kohlensaurer Kalk erhalten, welche 0,109 Grm. oder 25,95 p.C. Chlorcalcium entsprechen. Als Verlust waren also 26,20 p.C. Krystallwasser erhalten worden.

VI. 1,425 Grm. Doppelsalz verloren beim Erhitzen bis +150° C. im Luftstrome 0,370 Grm. oder 25,96 p.C. Wasser.

Die gelbliche Farbe des Doppelsalzes rührte von einem geringen Metallgehalte her, dessen Gegenwart sich durch die dunkle Färbung zu erkennen gab, welche Schwefelwasserstoff in der durch Ammoniak neutralisirten Lösung in Chlorwasserstoffsäure hervorbrachte; er war aber viel zu unbedeutend, um bei der Analyse in Betracht gezogen zu werden, und wurde daher nicht weiter berücksichtigt.

	Berechnet:		Gefunden: I.	II.	V.		
1 At. Chlorcalcium	694,931	26,49	25,86	26,95	25,95	25,75	IV.
2 At. kohlens. Kalk	1253,302	47,78	47,47	47,01	47,85	47,22	III.
6 At. Wasser	675,000	25,73	26,67	26,04	26,20	25,96	VI.
	2623,233	100,00	100,00	100,00	100,00.		

Sehr bemerkenswerth ist die Rolle, welche das Krystallwasser in dem Doppelsalze spielt, denn auf seine Gegenwart ist die Existenz des Doppelsalzes basirt, und die beiden übrigen Bestandtheile trennen sich von einander, sobald das Krystallwasser ausgetrieben wird. Diese er-

kennt man durch das Mikroskop, und zwar daran, dass der kohlensaure Kalk in dem entwässerten Salze in einer ganz ähnlichen Form enthalten ist, wie in dem Rückstande von der allmählichen Zersetzung des Doppelsalzes durch Wasser. Schon vor dem Benetzen des entwässerten Salzes mit Wasser kann man diess, an einzelnen Krystallen wenigstens, deutlich wahrnehmen, bei dem Benetzen aber findet man, dass das Wasser keine andere Veränderung hervorbringt, als die Ausziehung des Chlorcalciums aus den schon fertig gebildeten Gerippen von kohlensaurem Kalk. Diese Gerippe zerfallen eben so leicht als die bereits bei der Einwirkung des Wassers auf das nicht entwässerte Doppelsalz beschriebenen, und wie diese bestehen sie aus körnigen, theils kugeligen, theils spindelförmigen Gebilden, an denen ich niemals eine deutliche Krystallform erkennen konnte; ob die spindelförmigen Körper vielleicht eine Arragonitbildung sind, muss ich dahingestellt sein lassen. Die schnellere oder langsamere Erhitzung beim Austreiben des Krystallwassers fand ich von Einfluss auf die Beschaffenheit der Gerippe; bei einem sehr schnell in einem Platingefässe über freiem Feuer entwässerten Doppelsalze zerfiel der kohlensaure Kalk beim Benetzen mit Wasser grösstentheils von selbst zu einem feinkörnigen Pulver, während nach langsamem Erhitzen in Glasgefässen in einem Luft- oder Flüssigkeitsbade die Gerippe beim Benetzen zusammenhängend blieben, und auch nach dem Zerdrücken die Kugeln wenigstens noch mannichfach an einander gereiht erschienen. Alles diess hängt übrigens mit dem Umstande zusammen, dass die Krystalle des Doppelsalzes beim Entwässern aneinander backen, was nur durch ein theilweises Schmelzen des Doppelsalzes in seinem Krystallwasser geschehen kann; dadurch aber sind in Bezug auf den kohlensauren Kalk dieselben Bedingungen gegeben, wie bei der Zersetzung des Doppelsalzes durch Wasser. Dieses Zusammenbacken findet schon im Wasserbade statt, darin aber geht die Austreibung des Krystallwassers nur sehr langsam vor sich, denn nach mehr als vierstündigem Erhitzen im Luftstrome in einem in siedendem Wasser liegenden Kugel-

rohre war nur etwas mehr als die Hälfte des Wassergehaltes weggegangen; selbst als hierauf ein bei +125° C. kochendes Chlorcalciumbad angewendet wurde, ging der Rest des Krystallwassers fast eben so langsam weg, und ich musste zum Luftbade meine Zuflucht nehmen, um den Versuch schneller zu beendigen.

Den Bedingungen nachforschend, unter welchen sich das Doppelsalz gebildet hatte, fand ich, dass dieselben in dem Umstande lagen, dass die Chlorcalciumlösung zur Ausfällung metallischer Verunreinigungen mit einem Ueberschusse von Einfachschwefelnatrium behandelt worden war. Diese Lösung stammte von der Platinreinigung nach einer Methode von Döbereiner her, bei welcher die rohe Platinlösung mit Aetzkalk gefällt und die vom erhaltenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne eingedampft und bis zur Zerstörung des Platinchlorids geglüht wird. Die durch Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser erhaltene Lösung war nach dem Abscheiden des pulverförmigen Platins zuerst mit Aetzkalk so lange versetzt worden, als noch ein Niederschlag entstand, dann filtrirt und unter Zusatz von etwas Einfachschwefelnatrium in einem gusseisernen Kessel abgedampft worden, bis ihr Kochpunkt auf 120° C. gestiegen war. Nun hatte man nochmals Schwefelnatrium, und zwar im Ueberschusse hinzugesetzt, dann wieder filtrirt und die Flüssigkeit in grossen Glasflaschen von 60—70 Pfund Inhalt der Krystallisation überlassen. Dabei nun muss eine Anziehung von Kohlensäure aus der Luft stattgefunden und kohlensaurer Kalk sich gebildet haben, dieser aber gleich im Entstehungsmomente mit dem Chlorcalcium eine Verbindung eingegangen sein. Ob dabei vielleicht ein kleiner Gehalt an basischem Chlorcalcium mitgewirkt habe, muss ich dahingestellt sein lassen, nothwendig zur Bildung des Doppelsalzes ist ein solcher aber nicht, denn ich erhielt es auch, als ich eine Lösung von reinem krystallisirten Chlorcalcium mit einem Zusatze von reinem krystallisirten Einfachschwefelnatrium bis zum Kochpunkte von +120° C. verdampfte und der Krystallisation überliess. Andererseits ist aber auch die Gegenwart einer Schwefelverbindung

kein nothwendiges Erforderniss zur Bildung des Doppelsalzes, denn ich erhielt es ebenfalls, als ich eine höchst concentrirte, mit Aetzammoniak versetzte Lösung von reinem Chlorcalcium an der atmosphärischen Luft stehen liess; das zu Analyse V. angewendete Präparat war auf diese Weise gewonnen. Durch künstliche Vermehrung des Kohlensäuregehaltes der über einer solchen Lösung stehenden Luft kann man die Bildung des Doppelsalzes beschleunigen, allein dann bilden sich leicht auch kugelige Ausscheidungen von reinem kohlensauren Kalk. Leitet man durch eine solche Lösung einen Strom von Kohlensäure, so bleibt sie einige Zeit hindurch klar, und erst später erfolgt eine Ausscheidung entweder von Doppelsalz allein, oder auch gleichzeitig mit ihm von kohlensaurem Kalk; beim Erhitzen aber trübt sich die klare Lösung sogleich durch Ausscheidung von kohlensaurem Kalk in ausserordentlich feinkörnigem Zustande. Durch eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak entsteht in einer höchstconcentrirten Lösung von Chlorcalcium ein aus höchstfeinen mikroskopischen Blättern bestehender Niederschlag, welcher wahrscheinlich nichts anderes als das in Rede stehende Doppelsalz ist; diese Blätter haben aber gewöhnlich nur eine geringe Beständigkeit und zersetzen sich unter Ausscheidung von kohlensaurem Kalk, wozu vielleicht die bei ihrer Bildung stattfindende Kohlensäureentwickelung das ihrige beiträgt. An einem unmittelbar nach der Bildung durch Filtriren und Pressen zwischen Fliesspapier erhaltenen, unzersetzt gebliebenen Präparate sah ich beim Behandeln mit Wasser eine ganz ähnliche Zersetzung vor sich gehen, wie bei dem Doppelsalze, zur Analyse konnte ich mir jedoch keine hinreichende Menge eines tauglichen Präparates darstellen.

Was die Krystallform des Doppelsalzes betrifft, so muss es, den Beobachtungen zufolge, welche mein verehrter College v. Kokscharow an mikroskopischen, aus ammoniakalischer Chlorcalciumlösung erhaltenen Krystallen angestellt hat, vorläufig unentschieden bleiben, ob sie zum rhombischen oder zum monoklinoëdrischen Systeme *gehört*. Im ersteren Falle bilden die Krystalle lange rhom-

bische Säulen ∞P, deren scharfe Seitenkanten durch eine sehr breite Fläche des Brachypinakoids $\infty \breve{P} \infty$ abgestumpft sind, und deren Enden durch zwei Flächen eines Makrodomas, $\bar{P}\infty$, zugeschärft sind. Im zweiten Falle bilden die Krystalle kurze rhombische Prismen mit mehreren schiefen Endflächen, deren eine sehr breit ist.

XXVI.

Einwirkung des Broms auf Stickoxyd.

Die Untersuchungen H. Landolt's über diesen Gegenstand (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 177) haben das Ergebniss geliefert, dass das Brom auf gleiche Weise wie das Chlor mit dem Stickoxyd Verbindungen liefert, welche der sogenannten chlorsalpetrigen Säure und der Chloruntersalpetersäure entsprechen. Aber der Verf. hat ausserdem auch noch die Bildung einer Bromsalpetersäure beobachtet, in welcher an Stelle von 3 At. Sauerstoff der Salpetersäure 3 At. Brom enthalten sind.

Wenn durch stark abgekühltes Brom trockenes Stickoxydgas langsam geleitet wird, so wird letzteres völlig absorbirt, das Brom färbt sich schwarzbraun und vermehrt ansehnlich sein Volum. Diese Flüssigkeit zersetzt sich schnell mit Wasser, indem sie sich entfärbt und Bromwasserstoff und höhere Oxydationsstufen des Stickstoffs liefert. Bleibt die Temperatur des Broms zwischen -7 und -15^0, so absorbirt 1 Aeq. Brom stets 1 Aeq. Stickoxyd, steigt aber die Temperatur über -4^0, dann wechselt die Menge des aufgenommenen Stickoxydes.

Die Verbindung NO_2Br, *bromsalpetrige Säure*, bildet eine schwarzbraune Flüssigkeit von -2^0 Siedepunkt, welche in Wasser über 0^0 untersinkt und bei $+14^0$ Gasblasen von Stickoxyd entwickelt. Diese Zersetzung geschieht nach der Gleichung $3 . NO_2Br + 3\dot{H} = 3HBr + \dddot{N} + 2\ddot{N}$. Die Dämpfe der Substanz sind braunroth und haben nicht

mehr die ursprüngliche Zusammensetzung. Während die unzersetzte Substanz 72,73 p.C. Brom enthält, findet sich in dem Dampfe derselben je nach der Temperatur, bei welcher er sich entwickelt, eine wechselnde Menge, z. B. bei -2^0 59,7 p.C., bei $+7^0$ 62,53 p.C. Es zersetzt sich also die bromsalpetrige Säure beim Kochen und daher steigt ihr Kochpunkt fortdauernd.

Um zu ermitteln, ob die Dämpfe Gemenge von Brom und Stickoxyd, oder von bromsalpetriger Säure mit Stickoxyd, oder von NO_2Br_2 mit Stickoxyd seien, bestimmte der Verf. das specifische Gewicht und unterwarf sie der Zersetzung mit Wasser. Der bei $+8-9^0$ analysirte Dampf hatte 2,786 spec. Gew. und 63,09 p.C. Brom, der von 13—14° C. 2,866 spec. Gew. und 64,16 p.C. Brom. Nimmt man an, dass in der bromsalpetrigen Säure 4 Vol. Stickoxyd mit 2 Vol. Bromdampf zu 4 Vol. = 1 Aeq. Dampf der Verbindung zusammengetreten sind, dann stimmt das specifische Gewicht des bei $8-9^0$ untersuchten Dampfes mit dem eines Gemenges von 7 Vol. NO_2Br und 4 Vol. $\ddot{N}$ überein, und das des bei $13-14^0$ untersuchten mit dem eines Gemenges von 2 Vol. NO_2Br mit 1 Vol. $\ddot{N}$. Mit solcher Annahme stimmt auch die Thatsache zusammen, dass der fragliche Dampf durch Quecksilber unter Hinterlassung von Stickoxyd zerlegt wird, ohne sein Volum zu ändern.

Die bromsalpetrige Säure zersetzt sich also theilweis beim Sieden ganz analog der salpetrigen Säure, indem aus $2.NO_2Br$ entsteht $\ddot{N}$ und NO_2Br_2, welche letztere Verbindung in der Retorte zurückbleibt. Ein Theil der bromsalpetrigen verdampft unzersetzt und mischt sich mit dem Zersetzungsproduct $\ddot{N}$ des anderen Theils. Der Retortenrückstand wird daher immer bromreicher, indem er bei $+20^0$ schon 81,10 p.C. Brom enthält.

Ist der Siedepunkt über 27^0 gestiegen, so fangen die Dämpfe schon bei gewöhnlicher Temperatur an, sich zu verdichten. Zwischen 30 und 50^0 in drei Antheilen aufgefangen enthielten die Flüssigkeiten zwischen 82,64 und 83,64 p.C. Brom, was der Zusammensetzung der *Bromunter-*

salpetersäure, NO_2Br_2, nahezu entspricht; denn diese verlangt 84,21 p.C. Brom. Sie ist eine schwarzbraune Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und sich damit zersetzend, indem auf 2 Aeq. Bromwasserstoff 1 Aeq. Salpetersäure (wenn Luft anwesend ist) entsteht.

Diese Verbindung besitzt keinen constanten Siedepunkt und zersetzt sich ebenfalls beim Kochen theilweis, indem sich *Bromsalpetersäure*, NO_2Br_3, bildet. Denn der zwischen 50—53° aufgefangene Antheil des Destillats enthält 88,25 p.C. Brom, die Theorie verlangt 88,89 p.C. Man gewinnt die Bromsalpetersäure auch, wenn man Brom bei +5—10° mit Stickoxyd sättigt und die beim Erhitzen bei 40—55° übergehenden Dämpfe sich verdichten lässt, ohne abzukühlen, oder einfacher, wenn in Brom so lange Stickoxyd eingeleitet wird, bis eine Probe mit Wasser sich entfärbt.

Die Bromsalpetersäure ist eine braune Flüssigkeit von 2,628 spec. Gew. bei 22,6°, die mit Wasser in 3 Aeq. Bromwasserstoff und 1 Aeq. Salpetersäure ohne Auftreten rother Dämpfe sich zersetzt.

Rasch erhitzt lässt sich dieselbe ohne wesentliche Zerstörung destilliren, bei langsamer Erwärmung aber entweichen anfangs stickoxydreichere Producte und schliesslich fast reines Brom.

Mit Aether und absolutem Alkohol mischt sie sich anfangs unzersetzt, mit Silber- oder Quecksilberoxyd entwickelt sie NO_4 und Sauerstoff, ihr Dampf bringt Antimonnatrium zur Entzündung.

Die bromsalpetrige Säure ist unzweifelhaft eine besondere Verbindung, aber der Verf. hält auch die bromreicheren Stoffe für bestimmte Verbindungen, obwohl sie in mancher Hinsicht das Verhalten einer Lösung von Stickoxyd in Brom darbieten. Indess die relative Beständigkeit der Bromuntersalpetersäure und Bromsalpetersäure veranlasst den Verf., diese für eigenthümliche Verbindungen zu erklären.

XXVII.

Ueber Cäspitin und andere durch Destillation des Torfes gebildete Basen.

Bei der Untersuchung der basischen Destillationsproducte des irischen Torfes haben A. H. Church und Edw. Owen dasselbe Verfahren wie Hofmann bei der Verarbeitung des Kohlentheeröls eingehalten. Die Darstellung des Rohmaterials geschah aus 100 Tonnen Torf in einem Gebläseofen nach Rus Ruce's Patent und das daraus gewonnene Oel betrug 400 Gallonen (*Chem. News* No. 39. Vol. II. p. 133. 146).

Die salzsaure Lösung der Basen, von denen das Ammoniak schon bei der Bereitung des Rohmaterials ausgeschieden und die dem Pyrrhol ähnlichen Stoffe durch langes Kochen entfernt waren, lieferte bei Destillation mit Kalk ein Destillat, welches wieder mit Salzsäure gesättigt und durch Kali zerlegt wurde. Unter den hierbei übergehenden basischen Oelen nahm eines besonders die Aufmerksamkeit in Anspruch, welches zwischen 95 und 100° überdestillirte. Die Verf. haben daraus eine neue Base abgeschieden, welche sie *Cäspitin* nennen.

Der Antheil zwischen 95 und 100° wird über Kalkstücken getrocknet und rectificirt, dabei gehen $\frac{9}{10}$ des Ganzen zwischen 95 und 97° über. Löst man davon einen Theil in Wasser und Salzsäure und setzt Platinchlorid hinzu, so erhält man schöne orangerothe Krystalle von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}NCl + PtCl_2 = C_{10}H_{13}NHCl + PtCl_2$. Damit stimmt die Analyse der freien Base $C_{10}H_{13}N$ überein, in 100 Th.:

		berechnet
C	68,81	68,96
H	15,01	14,95
N		16,09.

Das Cäspitin ist ein etwas dickflüssiges farbloses Oel, in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, leichter als Wasser, von kräftigem, nicht angenehmem Geruch, fast unlöslich in gesättigter Kalilösung. Siedepunkt 95° C.

Es fällt mehrere Metallsalzlösungen, z. B. Kupferoxydsalze grün, im Ueberschuss löslich, Quecksilberchlorid in perlglänzenden irisirenden Blättern, Goldsalze blassgelb krystallisch.

Obwohl das Cäspitin gleiche Zusammensetzung und gleichen Siedepunkt mit dem Amylamin hat, so ist es doch wesentlich davon verschieden. Digerirt man es nämlich mit Jodäthyl bei 120° C., so liefert es eine durchaus unkrystallisirbare Verbindung, welche bei Zusatz von Silberoxyd keine flüchtige Base bemerken lässt, vielmehr besteht die neue Verbindung aus Aethyl-Cäspitin-Ammoniumoxydhydrat, welches mit Salzsäure und Platinchlorid das Doppelsalz $C_{10}H_{13}, C_4H_5, NCl + PtCl_2$ giebt. Aehnliches zeigt sich bei Behandlung mit Jodamyl.

Darnach enthält das Cäspitin keinen vertretbaren Wasserstoff weiter und behandelt man es mit salpetriger Säure, so entsteht kein alkoholähnlicher Körper, wie es beim Anilin der Fall ist.

Aus dem Cäspitin entsteht leicht auf analoge Art wie aus Pyridin und Picolin eine neue platinhaltige Base, indem man nämlich das oben erwähnte Platindoppelsalz in wässriger Lösung längere Zeit kocht. Unter Entwickelung von Chlorwasserstoff färbt sich die Flüssigkeit heller, setzt beim Erkalten blassgelbe Blätter $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{13} \\ Pt \end{matrix}\right\}NCl_2$ ab und wird dann ganz farblos. Das neue Salz Plato-Cäspityl-Ammoniumchlorid lässt sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren und verändert sich nicht durch fortgesetztes Sieden.

Die übrigen aus dem öligen Destillat des Torfes abgeschiedenen Basen von höheren Siedepunkten sind identisch mit Pyridin und dessen Homologen. Zwischen 110 und 120° wurde das Pyridin, aber in sehr geringer Menge erhalten. Der Siedepunkt soll 116,5° sein.

Zwischen 130 und 140° sammelte man gegen 70 Grm. Picolin, dessen Siedepunkt zu 135° angegeben wird, aber auch 100 Grm., die zwischen 140 und 145° übergingen, waren reines Picolin.

Das Destillat zwischen 145 und 150° betrug 60 Grm. und war ein Gemenge von Picolin und Lutidin, während

der Antheil zwischen 155 und 160° reines Lutidin (Siedepunkt 154°) war.

Aus Picolin wurde mittelst Aethylenchlorid eine, durch die Schönheit mancher ihrer Verbindungen ausgezeichnete Ammoniumverbindung dargestellt: $(C_{12}H_7)_2(C_4H_4)N_2Cl_2$.

Das Product zwischen 165 und 175° war ein Gemenge von Lutidin und Collidin, während die Fractionen von 175—190° fast reines Collidin waren, obwohl dessen Siedepunkt zu 169° angenommen wird. Zwischen 180 und 186° sammelte man 200 Grm. Collidin auf.

Die völlige Abwesenheit des Anilins in diesen Destillaten ist auffallend und wurde durch besonders sorgfältige Untersuchung constatirt.

Die Antheile zwischen 190 und 215° lieferten keine gut krystallisirbaren Verbindungen und namentlich keine Platinverbindung. Aus einem Goldsalz lässt sich der Schluss ziehen, dass die Base Parvolin war.

Zwischen 215 und 230° hatte das Destillat keine anlockenden Eigenschaften zur genaueren Untersuchung.

Das bei 230—290° übergegangene dicke Oel gab wieder krystallinische Platinverbindungen, wahrscheinlich von Chinolin, Lepidin und Kryptidin.

XXVIII.

Ueber Anilin und Phenameïn.

In einem Bericht über die Arbeit von Edm. Wilm, betreffend den violetten und rothen Farbstoff aus Anilin, giebt Scheurer-Kestner einige Mittheilungen eigener Versuche über denselben Gegenstand, welche nachstehend folgen (*Bullet. de la Société industr. de Mulhouse* 27. *Juni* 1860).

Um das Anilin-Violett zu bereiten, wurde nach Wilm's Angabe Chlorwasserstoff-Anilin mit Chlorkalklösung vermischt. Man erreicht diesen Zweck übrigens auch durch zweifach-chromsaures Kali oder Braunstein. Es bilden

sich gleichzeitig ein harziger Körper und ein brauner Farbstoff, von denen letzterer grossentheils in der Mutterlauge gelöst bleibt. Derselbe färbt direct Seide und Wolle kastanienbraun und lässt sich leicht vom Violett trennen, da letzteres unlöslich in Alkalien, ersteres leicht löslich ist. Das Violett wird daher zuerst durch Alkalien vom braunen Farbstoff, hierauf durch Schwefelkohlenstoff, Aether oder Benzin von der harzigen Materie befreit, und schliesslich kann man es aus weingeistiger Lösung beim Verdampfen in grünlich metallisch glänzenden Platten erhalten.

Das Anilin-Violett, so gereinigt, löst sich vollständig in kochendem Wasser, Holzgeist, Weingeist, Aceton, Essig-, Wein-, Schwefel-, Salzsäure, auch in Anilin und Glycerin. Durch Wasser wird es aus den Lösungen gefällt und zwar vollständiger, wenn man demselben kohlensaure, salzsaure, schwefelsaure, essigsaure oder salpetersaure Salze der drei Alkalien, oder diese als ätzende oder endlich andere Metallsalze beimischt.

Die durch Chlor entfärbte weingeistige Lösung wird durch schweflige Säure wieder gefärbt, erhält aber einen Stich ins Rothe. Dasselbe ist der Fall, wenn die Lösung durch Zink und schweflige Säure entfärbt und durch Chlor wieder gefärbt ist.

Auf Platinblech erhitzt scheint das Anilinviolett flüchtig zu sein, inzwischen erhält man selbst beim Destilliren im luftleeren Raum nur kleine Tröpfchen Anilin, durch etwas mitgerissenen Farbstoff blau gefärbt, und unter gewöhnlichem Luftdruck dasselbe Resultat nebst viel kohligem Rückstand.

Mit verdünnter kochender Salpetersäure färbt sich das Violett gelb und giebt einen rothen pulverigen Bodensatz.

In concentrirter Essigsäure löst sich das Violett leicht und man erhält daraus nach einiger Zeit schöne grünglänzende Krystalle, die durch schwach ammoniakalisches Wasser ausgewaschen, ihre Form nicht verändern, in reinem Wasser sich lösen und dieselbe Zusammensetzung wie das amorphe Pulver besitzen.

Sowohl das letztere als die krystallisirte Substanz verlieren bei 100° nicht alles Wasser, aber bei 110°. Die

Analyse bei dieser Temperatur getrockneten Materials ergab folgende Zahlen:

Amorphes Pulver.			Krystallische Substanz.				Berechnet.
C 74,06	74,05		74,71	74,48			C 75,31
H 5,70	5,72		6,06	6,16			H 5,85
N —	—	11,46	—	—	11,95	11,90	N 11,71
							O 7,12.

Daraus lässt sich die Formel $C_{30}H_{14}N_2O_2$ oder ein Multiplum davon ziehen und die bei 100° getrocknete Substanz liegt zwischen dieser Formel und der mit 1 At. Wasser mehr.

Obwohl die obige Formel allein keinen genauen Aufschluss geben kann über die Art, wie sich das Anilin bei der Entstehung des violetten Farbstoffs zersetzt, da man die Natur der anderen Zersetzungsproducte gar nicht kennt, so kann man immerhin eine Gleichung aufstellen, nach welcher sich das Violett aus dem Anilin ableiten lässt, nämlich $5 . C_{12}H_7N + 8O = 2 . C_{30}H_{14}N_2O_2 + NH_3 + 4\dot{H}$.

Dieses zugestanden, so würde sich der violette Farbstoff durch einen ähnlichen Zersetzungsprocess aus dem Anilin bilden, wie das Naphthamein aus dem Naphthylamin. Bekanntlich wird durch Eisenoxydsalze das Naphthylamin in einen violetten Körper verwandelt, indem in der Lösung Eisenoxydulsalz und Ammoniak nachweisbar werden. Dieselbe Wirkung bringen Eisenoxydsalze auch im Anilin hervor, aber in der überstehenden Flüssigkeit lässt sich die Anwesenheit des Ammoniaks freilich nicht nachweisen. Da jedoch die gänzliche Unkenntniss über die Natur der anderen Zersetzungsproducte die Bildung des Ammoniaks nicht ausschliesst, so statuirt der Verf. bei der Entstehung des Anilinvioletts einen der Bildung des Naphthameins analogen Process und schlägt desshalb auch einen analogen Namen, *Phenamein*, für dasselbe vor.

Um das Quantum Sauerstoff, welches der Chlorkalk bei jener Umwandlung abgiebt, zu ermitteln, wurde eine auf arsenige Säure titrirte Chlorkalklösung so lange zu Anilin gesetzt, bis das vom Violett getrennte Filtrat nicht merklich mehr verändert wurde. Es zeigte sich, dass auf je 2 Aeq. Anilin 3 Aeq. Sauerstoff verbraucht waren.

XXIX.

Ueber den Anisalkohol und zwei daraus entstehende sauerstoffhaltige Basen.

Von

S. Cannizzaro.

(Compt. rend. t. L, p. 1100.)

Durch dieselbe Reaction, durch welche ich das Benzoëaldehyd in den entsprechenden Alkohol umgewandelt habe (dies. Journ. LXIV, 161), gelang es Bertagnini und mir (dies. Journ. LXVIII, 445), das Anisylhydrür in Anisalkohol überzuführen. Wir haben gezeigt, mit welcher Leichtigkeit sich der Anisalkohol durch Oxydation in das Aldehyd und die entsprechende Säure umwandelt. Auch haben wir seinen Monochlorwasserstoffäther dargestellt durch Reaction von Chlorwasserstoff auf den Alkohol. Wir haben a. a. O. erwähnt, dass der Anisalkohol das erste Beispiel einer neuen Classe von Alkoholen ist, welche in ihrem Molekül noch einmal so viel Sauerstoff enthalten, als die bis jetzt bekannten Alkohole, indem das Radical dieses neuen Typus von Alkoholen sauerstoffhaltig sei.

Nachdem ich die Arbeiten von Berthelot sowie die von Würtz über die polyatomischen Alkohole gelesen hatte, vermuthete ich, dass der Anisalkohol zur Classe der Glykole gehöre. Nach dieser Vermuthung müsste das Cinnamen (Styrol) sein Radical sein:

$$\underbrace{C_8H_8 + 2HO}_{\text{Cinnamen}} = \underbrace{C_8H_{10}O_2}_{\text{Anisalkohol}}$$

und ich suchte desshalb folgende Fragen durch den Versuch zu lösen.

1) Kann man das Cinnamen in Anisalkohol umbilden, wie das Aethylen in Glykol?

2) Verhält sich der Anisalkohol gegenüber den Säuren wie ein zweiatomischer Alkohol?

Mit diesen Versuchen bin ich zur Zeit noch beschäftigt; einstweilen möchte ich die Aufmerksamkeit der Chemiker

auf zwei sauerstoffhaltige Basen richten, welche aus dem Anisalkohol entstehen und deren Existenz dafür zu sprechen scheint, dass der Anisalkohol einatomisch ist. In diesen beiden Basen spielt der sauerstoffhaltige Rest C_8H_9O die Rolle eines einatomischen Radicals, wie man bei Vergleichung folgender Formeln sieht:

Anisalkohol	$C_8H_{10}O_2$	$= \left.\begin{matrix} C_8H_9O \\ H \end{matrix}\right\} O.$
Anisochlorwasserstoffäther	C_8H_9OCl	$= \left.\begin{matrix} C_8H_9O \\ Cl \end{matrix}\right\}.$
Primäres Anisammin	$C_8H_{11}ON$	$= \left.\begin{matrix} C_8H_9O \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$
Secundäres Anisammin	$C_{16}H_{19}O_2N$	$= \left.\begin{matrix} (C_8H_9O)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N.$

Zur Darstellung dieser Basen lässt man einen Strom von Chlorwasserstoff durch reinen Anisalkohol gehen und vermeidet zu starke Erwärmung während der Reaction. Man erhält zwei Schichten, die untere ist eine wässrige Lösung von Chlorwasserstoff, die obere ist Anisomonochlorwasserstoffäther C_8H_9OCl.

Man mischt diesen Aether mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Ammoniak und überlässt das Gemisch in einer verschlossenen Flasche während 24 Stunden sich selbst. Es entsteht ein weisser Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt wird; derselbe besteht aus Salmiak und aus einer weissen amorphen Substanz, unlöslich im Wasser, sehr wenig löslich in kochendem und noch weniger in kaltem Alkohol. Ich werde darauf zurückkommen.

Beim Verdampfen des alkoholischen Filtrats bleibt ein krystallinischer, mit einer öligen Masse durchdrungener Rückstand, aus welchem durch Waschen mit Aether die ölige Substanz entfernt wird, er besteht dann aus einem Gemenge der Hydrochlorate beider Basen. Löst man ihn in kochendem Wasser, so krystallisirt beim Erkalten das Hydrochlorat des secundären Anisammin in perlglänzenden Blättern. Die Mutterlauge wird so lange abgedampft, bis sie beim Erkalten keinen Niederschlag dieser Krystalle *giebt*, dann filtrirt und zur Trockne eingedampft, der Rück-

stand ist das Hydrochlorat des primären Anisammins, dasselbe bildet mehrmals aus kochendem Alkohol krystallisirt im reinen Zustande weisse Nadeln.

Um die zwei Basen aus ihren Chlorwasserstoffverbindungen abzuscheiden, löst man letztere in so wenig kaltem Wasser als möglich, fügt Ammoniak oder ein anderes Alkali zu, schüttelt mit Aether und verdunstet die ätherische Lösung, wobei die eine oder andere Base zurückbleibt.

Das primäre Anisammin ist immer krystallisirt in kleinen Nadeln, das secundäre dagegen bildet anfangs eine ölige, schwere Flüssigkeit, die nach einigen Tagen in der Ruhe in weissen Blättern krystallisirt. Beide reagiren stark alkalisch, sind löslich in Alkohol und Aether, Wasser löst vom primären Anisammin mehr als vom secundären. Das primäre Anisammin schmilzt über 100°, färbt sich aber gleichzeitig und scheint eine beginnende Zersetzung zu erleiden. Das secundäre schmilzt zwischen 32 und 33° und wird bei derselben Temperatur fest, bleibt aber einige Stunden flüssig, wenn es einige Grad höher erhitzt worden war.

Mischt man die kochenden alkoholischen Lösungen von Platinchlorid und der Chlorwasserstoffverbindung des primären Anisammins zusammen, so krystallisirt das Chloroplatinat beim Erkalten in kleinen goldglänzenden Blättern heraus. Es ist ein wenig löslich in Wasser und warmem Alkohol, viel löslicher bei Gegenwart einer sauren Platinchloridlösung. Die mit Aether gewaschene, dann in der Leere getrocknete Platinverbindung ergab die Formel $C_8H_{11}NO$, HCl, $PtCl_2$.

Das Chloroplatinat des secundären Anisammins fällt beim Zusammenmischen einer wässrigen kochenden Lösung des Chlorhydrats mit einer warmen und concentrirten Platinchloridlösung in Form einer öligen, schweren, bräunlich gefärbten Flüssigkeit, die sich nach und nach in eine Masse kleiner gelber Nadeln verwandelt. Man beschleunigt diese Krystallisation, wenn man den öligen Niederschlag mit seiner Mutterlauge, die etwas überschüssiges Platinchlorid enthält, schwach erwärmt. Das Platindoppelsalz hat die Formel: $C_{16}H_{19}NO_2$, HCl, $PtCl_2$, H_2O.

Es verliert sein Krystallwasser nicht in der Leere, wohl aber bei 100°.

Unter den bis jetzt beschriebenen künstlichen Basen scheinen sich die beiden Anisammine am meisten den natürlichen Alkaloiden zu nähern.

XXX.

Ueber den Anisalkokol und eine neue mit der Anissäure homologe Säure.

Von

S. Cannizzaro.

(Compt. rend. t. LI, p. 606.)

Bei meinen Untersuchungen über den Anisalkohol erhielt ich eine mit der Anissäure homologe und unmittelbar über derselben stehende Säure, und zwar durch dieselbe Aufeinanderfolge von Reactionen, mittelst deren man von irgend einem einatomischen Alkohol ausgehend, die Säure erhält, welche dem höheren homologen Alkohol correspondirt.

Die eine der zwei folgenden Reihen von Formeln drückt die Umbildungen aus, durch welche aus dem Benzoëalkohol die Toluylsäure entsteht, die andere Reihe zeigt dagegen die ganz ähnlichen Umwandlungen, welche ich beim Anisalkohol beobachtet habe.

Benzoëalkohol	C_7H_7, HO	$= C_7H_8O.$
Benzochlorwasserstoffäther	C_7H_7, Cl	$= C_7H_7Cl.$
Benzocyanwasserstoffäther	C_7H_7, CN	$= C_8H_7N.$
Toluylsäure	$C_7H_7, CO HO$	$= C_8H_8O_2.$
Anisalkohol	C_8H_9O, HO	$= C_8H_{10}O_2.$
Anisochlorwasserstoffäther	C_8H_9O, Cl	$= C_8H_9Cl.$
Anisocyanwasserstoffäther	C_8H_9O, CN	$= C_9H_9ON.$
Homo-Anissäure	$C_8H_9O, CO HO$	$= C_9H_{10}O_2.$

Bei Vergleichung der Formeln dieser zwei Reihen sieht man, dass der sauerstoffhaltige Rückstand C_8H_9O ganz die Rolle eines einatomischen Alkohols spielt.

Man kann behaupten, dass dasselbe Radical C_8H_9O als Hydrür in den mit dem Anisol (Aethylphenat) homologen Körpern vorhanden ist. In der That folgt aus den Versuchen von Cahours:

1) Dass das Anisol von der Anissäure derivirt wie das Aceten (Methylhydrür) von der Essigsäure.

2) Dass das Anisol nicht nur hinsichtlich seines Ursprunges, sondern auch in seinen Reactionen sich wie die Acetene verhält; z. B. wie das Toluen (Benzäthylhydrür) und seine Homologen. Denn wie das Mononitrotoluen sich in das primäre Alkaloid des Benzoëalkohols umwandelt, ebenso kann das Mononitroanisol in ein Alkaloid umgewandelt werden, welches das primäre Alkaloid des unter dem Anisalkohol stehenden Homologen ist.

3) Die dem Anisol (Aethylphenat) homologe Verbindung giebt ähnliche Reactionen. Das von Cahours durch Reduction des Binitroäthylphenats erhaltene Alkaloid muss als das primäre Mononitro-Anisammin angesehen werden.

Um diese Auseinandersetzungen zu vervollständigen, muss bewiesen werden, dass das einfach chlorirte Aethylphenat identisch ist mit dem Chlorür des Radicals C_8H_9O, d. h. mit dem Monochlorwasserstoffäther des Anisalkohols, und dass das einfach chlorirte Anisol identisch ist mit dem Monochlorwasserstoffäther des niederern Homologen vom Anisalkohol.

Ich bin mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt und hoffe zeigen zu können, dass man, von den Homologen des Phenols ausgehend, auf der einen Seite die der Anissäure homologen Säuren, auf der anderen die correspondirenden Alkohole erhalten kann, ganz so wie ich vom Toluen ausgehend einerseits Toluylsäure, andererseits Benzoëalkohol erhalten habe.

Werden die Vermuthungen, die mich bei meinen Versuchen leiten, bestätigt, so reducirt sich das ganze Problem

über die Constitution der mit der Anissäure homologen Säuren und der correspondirenden Alkohole auf die Untersuchung des Phenols, das den Ausgangspunkt dieser Alkoholreihen bildet. Ich betrachte das Phenol jedoch nicht als einen Alkohol und glaube, wenn ein niedrigeres Homolog vom Benzalkohol existirt, dass dieses isomer, aber nicht identisch mit dem Phenol sein würde. Es scheint diess der von Kolbe ausgesprochenen Ansicht günstig zu sein, dass der Anisalkohol nicht analog den Glykolen Würtz's sei, jedoch betrachte ich die Frage noch nicht als entschieden.

Ich gebe hier nur eine kurze Beschreibung der neuen Säure.

Man erhitzt eine alkoholische Lösung von Anisochlorwasserstoffäther C_8H_9OCl und Cyankalium auf 100°, bis kein Chlorkalium sich mehr ausscheidet; filtrirt die Flüssigkeit, entfernt durch Destillation den grössten Theil des Alkohols, fügt Wasser zu und schüttelt mit Aether, in welchem sich aller Anisocyanwasserstoffäther löst. Verdampft man die decantirte ätherische Lösung, so bleibt ein braunes Oel, d. i. unreiner Anisocyanwasserstoffäther, den ich nicht weiter reinigte, sondern sogleich anhaltend mit concentrirter Kalilösung kochte, wobei der obenauf schwimmende Aether unter Ammoniakentwickelung allmählich verschwindet.

Sättigt man alsdann die kalische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich die neue Säure im öligen Zustande aus; man schüttelt die Lösung mit Aether, verdampft diesen und erhält die Säure nun in Form eines gelblichen Oeles, das nach einiger Zeit krystallisirt. Um sie farblos zu erhalten, löst man sie in der Kälte in kohlensaurem Natron, filtrirt, fällt die Säure und krystallisirt sie aus Wasser um.

Die Homo-Anissäure krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern, schmilzt bei 85—86°, destillirt in höherer Temperatur ohne Zersetzung über und ist sehr löslich in Alkohol, Aether, auch in kochendem Wasser, wenig in *kaltem* Wasser.

Ihr Natronsalz ist sehr löslich in Wasser, das durch Fällen mit salpetersaurem Silber daraus entstehende Silbersalz löst sich sehr wenig in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser; die Analyse führte zur Formel: $C_9H_9AgO_2$.

XXXI.

Ueber den Cuminalkohol und drei davon derivirende Alkaloide.

Von

A. Rossi.

(Compt. rend. t. LI, p. 570.)

Ich habe aus dem Cuminalkohol die drei folgenden Alkaloide erhalten:

Primäres Cuminammin	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\H_2\end{matrix}\right\}$ N	$= C_{10}H_{15}N.$
Secundäres -	$\left.\left(\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\H\end{matrix}\right)_2\right\}$ N	$= C_{20}H_{27}N.$
Tertiäres -	$(C_{10}H_{13})_3$ N	$= C_{30}H_{39}N.$

Sie entstehen durch Einwirkung des Cuminochlorwasserstoffäthers auf Ammoniak. Den Cuminochlorwasserstoffäther erhält man durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Cuminalkohol ganz so wie den Benzo- und den Anisochlorwasserstoffäther.

Man mischt den Cuminochlorwasserstoffäther mit einer concentrirten Lösung von Ammoniak in Alkohol und erhitzt im Wasserbade in verschlossener Röhre. Die Reaction beginnt in der Kälte und ist nach einigen Stunden beim Erwärmen vollendet. Aus der erkalteten Flüssigkeit scheiden sich Salmiak sowie einige ölige Tropfen aus, diese sind der Theil des tertiären Alkaloides im freien Zustande, welcher in kaltem Alkohol nicht gelöst bleibt. Man filtrirt und verdampft das alkoholische Filtrat, wobei ein krystallinischer Rückstand bleibt, der ein Gemenge von

Chlorwasserstoffverbindungen des primären und des secundären Alkaloides ist, gemischt mit einer öligen Substanz, d. i. die andere Portion des freien tertiären Alkaloides, welche in Alkohol gelöst bleibt. Durch Waschen des Salmiaks und des krystallinischen Rückstandes mit Aether kann das tertiäre Alkaloid entfernt werden und bleibt beim Verdampfen die filtrirte ätherische Flüssigkeit als ölige Masse zurück, die beim Erschüttern krystallisirt. Das tertiäre Alkaloid wird alsdann durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande erhalten.

Behandelt man den oben erwähnten krystallinischen Rückstand mit kochendem Wasser, so krystallisirt beim Erkalten die Chlorwasserstoffverbindung des secundären Cuminammins in weissen Nadeln; aus der filtrirten Lösung erhält man durch Verdampfen zur Trockne die gleiche Verbindung des primären Cuminammins in perlmutterglänzenden rhombischen Blättern.

Zur Darstellung der reinen Alkaloide löst man diese Chlorwasserstoffverbindungen in möglichst wenig Wasser, fügt Ammoniak zu und schüttelt mit Aether; beim Verdampfen der ätherischen Lösung in gewöhnlicher Temperatur bleibt alsdann das eine oder das andere der Alkaloide zurück.

Das primäre Cuminammin $C_{10}H_{15}N$ ist eine farblose ölige Flüssigkeit, die in einem Gemisch von Kochsalz und Eis dichter, aber nicht fest wird, bei 280° zu sieden beginnt und sich dabei theilweise zersetzt; bei gewöhnlicher Temperatur scheint sie flüchtig zu sein, denn es bilden sich bei Annäherung von Salzsäure weisse Nebel. Das Alkaloid reagirt entschieden alkalisch, ist fast unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol und in Aether; es absorbirt Kohlensäure und bildet damit eine feste Masse; seine Chlorwasserstoffverbindung krystallisirt in perlglänzenden rhombischen Blättchen und ist sehr löslich in Wasser und Alkohol.

Das Chloroplatinat krystallisirt in klaren orangegelben Blättchen aus dem Gemisch der kochenden wässrigen Lösungen von Platinchlorid und Chlorwasserstoff-Cuminammin;

es ist in kaltem Wasser wenig, ziemlich löslich aber in kochendem Wasser und in Alkohol.

Das primäre Cuminammin ist isomer mit dem Diäthylanilin Hofmann's; die Eigenschaften beider Alkaloide und ihrer Salze sind aber ebenso verschieden wie ihre Constitution.

Das secundäre Cuminammin, $C_{20}H_{27}N$, ist eine ölige Flüssigkeit, farblos, schwerer als das primäre Alkaloid, und wird in einer Kältemischung klebrig, aber gleichfalls nicht fest.

Ueber 300° beginnt es zu sieden, indem es sich zersetzt; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Die Chlorwasserstoffverbindung dieses Alkaloides krystallisirt in glänzenden Nadeln, ist sehr wenig löslich in kaltem, ein wenig mehr in kochendem Wasser und sehr löslich in Alkohol.

Das Chloroplatinat scheidet sich beim Vermischen der siedenden Lösungen als braune ölige Masse aus, die beim Erkalten harzartiges Ansehen erhält; es ist löslich in Alkohol und kann beim freiwilligen Verdunsten der alkalischen Lösung in sehr kleinen rosenrothen Nadeln erhalten werden.

Das tertiäre Cuminammin, $C_{30}H_{39}N$, krystallisirt in weissen glänzenden, rhombischen, fast rectangulären Blättern; schmilzt zwischen 81 und 82° zu einem farblosen Oel und bleibt, einmal geschmolzen, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, krystallisirt aber beim Erschüttern. Das Alkaloid kann nicht ohne Zersetzung zum Sieden gebracht werden, es ist sehr löslich in Aether und in kochendem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und reagirt nicht merklich alkalisch.

Die Chlorwasserstoffverbindung krystallisirt in weissen kreuzförmig gruppirten Nadeln und ist fast unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol.

Das Chloroplatinat krystallisirt schwierig, es bleibt beim Verdampfen der alkoholischen Lösung als klebriger Rückstand, der beim Trocknen fest wird.

Diese drei Alkaloide zeigen die grosse Aehnlichkeit, welche zwischen den homologen Alkoholen des Aethylalkohols und der aromatischen Alkohole existirt, zu welchen der Cuminalkohol gehört.

Das tertiäre Cuminammin ist ähnlich dem tertiären Benzammin Cannizzaro's hinsichtlich der Art seiner Bildung und seiner Eigenschaften.

Diese Untersuchungen sind im Laboratorium der allgemeinen Chemie zu Genua gemacht worden.

XXXII.

Ueber eine höhere mit der Cuminsäure homologe Säure.

Von

A. Rossi.

(Compt. rend. t. LII, p. 403.)

Als ich den Cuminalkohol auf gleiche Weise behandelte wie Cannizzaro den Anisalkohol, entstand eine neue Säure, welche die Formel eines höheren Homologs der Cuminsäure hat.

Die folgenden Formeln geben die successiven Umbildungen des Cuminalkohols an:

Cuminalkohol	$C_{10}H_{12},HO$	$= C_{10}H_{14}O.$
Cuminochlorwasserstoffäther	$C_{10}H_{12},Cl$	$= C_{10}H_{13}Cl.$
Cuminocyanwasserstoffäther	$C_{10}H_{12},CN$	$= C_{11}H_{13}N.$
Homocuminsäure	$C_{10}H_{12},CO,HO$	$= C_{11}H_{14}O_2.$

Ich erhitzte den Cuminochlorwasserstoffäther, der auf oben beschriebene Weise dargestellt war, auf 100° mit überschüssigem Cyankalium und mit Alkohol in verschlossener Röhre während 24 Stunden, filtrirte die alkoholische Lösung und überzeugte mich, dass bei fortgesetztem Erhitzen sich kein Chlorkalium mehr bildete. Darauf wurde

der grösste Theil des Alkohols durch Destillation entfernt, dann Wasser zugefügt und die Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, welcher den Cuminocyanwasserstoffäther löst; letzterer bleibt in Form eines braunen Oeles beim Verdampfen der decantirten ätherischen Flüssigkeit zurück.

Der Cuminocyanwasserstoffäther wurde nicht weiter gereinigt, sondern sogleich mit concentrirter Aetzkalilösung anhaltend gekocht, wobei er anfangs obenauf schwimmend nach und nach unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt wird und endlich verschwindet.

Aus der kalischen Lösung wurde durch Salzsäure die Homocuminsäure gefällt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Sie krystallisirt in kleinen Nadeln, schmilzt bei 52° zu einem farblosen Oel, das beim Erkalten krystallisch erstarrt. Die Säure destillirt ohne Zersetzung, ist sehr löslich in Alkohol und in Aether, ziemlich löslich in kochendem, sehr wenig in kaltem Wasser. Aus der warmen wässrigen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in öligen Tropfen aus, die nach einiger Zeit sich in Krystalle umwandeln; sie röthet Lakmus und zersetzt die Carbonate.

Das homocuminsaure Kali zerfliesst und ist löslich in Alkohol, ich konnte es nicht in Krystallen erhalten. Aus dem Kalisalze erhält man die anderen Salze leicht durch doppelte Zersetzung.

Das Barytsalz, ziemlich löslich in Wasser, krystallisirt in Nadeln; das Kalksalz ist löslich und krystallisirt in zu Gruppen vereinigten Nadeln; das Magnesiasalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen; das Bleisalz scheidet sich aus der kochenden wässrigen Lösung in kleinen krystallinischen Flocken ab; das Quecksilberoxydsalz in sehr feinen Nadeln.

Das Kupfersalz ist ganz unlöslich in Wasser, aber wie andere Kupfersalze löslich in Ammoniak. Das Silbersalz ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in kochendem; es krystallisirt aus der wässrigen Lösung in weissen, sehr feinen Nadeln. Ich habe die freie Säure und das Silbersalz analysirt und Zahlen erhalten, die vollständig mit der Formel $C_{11}H_{13}HO_2$ übereinstimmen.

Freie Säure.			Silbersalz.		
Kohlenstoff	74,16	C_{11} = 74,14	Kohlenstoff	46,11	C_{11} = 46,32
Wasserstoff	7,86	H_{14} = 7,94	Wasserstoff	4,57	H_{13} = 4,56
Sauerstoff	17,98	O_2 = 17,92	Silber	37,87	Ag = 37,89
	100,00	100,00	Sauerstoff	11,45	O_2 = 11,23
				100,00	100,00.

In Bezug auf die Frage, ob die beschriebene neue Säure das wahre Homologon der Cuminsäure sei, hege ich einige Zweifel; es wäre möglich, dass sie nur isomer mit diesem Homologon sei, worauf namentlich ihr nicht sehr hoher Schmelzpunkt und die Analogie hindeuten, welche immer zwischen den Derivaten des Benzoë- und denen des Cuminalkohols stattfindet. In der That erhielt Cannizzaro aus dem Benzoëcyanwasserstoffäther nicht die wahre Toluylsäure, sondern eine damit isomere, leichter schmelzbare Säure, welche wahrscheinlich identisch mit der Alphatoluylsäure ist, die Strecker*) durch Zersetzung der Vulpinsäure gewann.

Ich glaube diese Zweifel nur dadurch beseitigen zu können, dass ich die ganze Reihe des Alkohols darstelle, der unter dem Cuminalkohol steht. Hiermit bin ich gegenwärtig beschäftigt.

XXXIII.

Umbildung des Aethylenmonobromürs in Acetylen.

Von

V. Sawitsch.

(Compt. rend. t. LII, p. 157.)

Das Bromür C_2H_3Br, Br_2**) giebt bei Zersetzung durch eine alkoholische Lösung von Kali Aethylenbibromür, das

*) Dies. Journ. LXXIX, 468.

**) Man erhält dasselbe, indem man das Product der Einwirkung von Kali auf Bromäthylen direct in Brom einträgt.

immer von einer kleinen Menge anderer Substanzen begleitet ist. So entsteht, wenn die Dämpfe, welche sich während der Reaction entwickeln, in ammoniakalische Kupferoxydullösung geleitet werden, immer ein dunkelrother flockiger Niederschlag, der folgende Eigenschaften hat: er detonirt im trockenen Zustande mit Heftigkeit durch einen leichten Schlag oder durch Wärme; beim Eintragen in Bromdampf zersetzt er sich ebenfalls unter Explosion und Feuererscheinung; in Berührung mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure entwickelt sich augenblicklich ein Gas, das bei Anwendung verdünnter Säuren nur in der Wärme entweicht.

Die Eigenschaften dieses explosiven Körpers zeigen sich vollständig identisch mit denen der rothen Verbindung, welche das Acetylen mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung giebt; es musste desshalb die Gegenwart eines Derivates von diesem Gase in dem Bromür C_2H_3Br, Br_2 vorausgesetzt und mithin das Acetylen selbst unter den Producten der Zersetzung des Bromäthylens durch alkoholische Kalilösung aufgesucht werden. Es könnte in der That ein Theil des Aethylenmonobromürs, welches bei dieser Reaction entsteht, durch einen Ueberschuss von Kali 1 Aeq. Bromwasserstoffsäure verlieren und sich in Acetylen umwandeln: $C_2H_3Br - HBr = C_2H_2$.

Ein unter diesen Verhältnissen angestellter Versuch mit einer ammoniakalischen Kupferoxydullösung gab eine gewisse Menge des explosiven Körpers, als ich die Wirkung der Alkoholate auf Aethylenmonobromür untersuchte. Zum Versuch wurden ungefähr 45 Grm. dieses Körpers in einem grossen verschlossenen Kolben aus grünem Glase mit Natriumamylat im Wasserbad erhitzt. Nach Verlauf einer Stunde bildete sich ein reichlicher Niederschlag von Bromnatrium und der Inhalt des Kolbens war ganz flüssig geworden in Folge der Regeneration von Amylalkohol. Nach dem Erkalten des Kolbens mittelst Eis und Kochsalz wurde derselbe geöffnet und es konnten über Wasser mehr als 4 Liter eines Gasgemisches gesammelt werden, das mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür behandelt einen sehr reichlichen rothen Niederschlag gab.

Dieser wurde nach dem Auswaschen in der Wärme mit verdünnter Salzsäure zersetzt und lieferte etwas weniger als 1 Liter eines farblosen Gases, das einen eigenthümlichen Geruch besass und mit sehr leuchtender Flamme brannte.

2,9 C.C. dieses Gases mit grossem Ueberschuss an Sauerstoff im Eudiometer verbrannt, absorbirten 7,4 C.C. Sauerstoff und lieferten 5,9 C.C. Kohlensäure; 1 C.C. des analysirten Gases erfordert also 2,55 C.C. Sauerstoff und giebt 2 C.C. Kohlensäure. 1 Vol. Acetylen absorbirt genau $2\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff und giebt 2 Vol. Kohlensäure.

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass dieses Gas identisch mit dem Acetylen ist; es ist hierbei nach folgender Gleichung entstanden:

$$C_2H_3Br + \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O + NaBr + C_2H_2.$$

Ich lege auf diese neue Art der Darstellung des Acetylens ein besonderes Gewicht, weil sie wahrscheinlich es möglich macht, andere Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n} in solche der Reihe C_nH_{2n-2} umzuwandeln, von denen das Acetylen C_2H_2 das erste bekannte Glied ist. Der Versuch soll diess beweisen; gegenwärtig bin ich damit beschäftigt, die Wirkung der Alkoholate und der alkoholischen Kalilösung auf das Propylenmonobromür zu untersuchen, in der Hoffnung, einen Körper von der Formel C_3H_4 zu erhalten.

XXXIV.

Umwandlung des Propylenbromürs in einen neuen Kohlenwasserstoff von der Formel C_3H_4.

Von

V. Sawitsch.

(Compt. rend. t. LII, p. 399.)

Die am Schlusse vorstehender Abhandlung ausgesprochene Vermuthung hinsichtlich der Bildung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} ist durch den Versuch bestätigt worden, wenigstens in Bezug auf das zweite Glied dieser Reihe. Wenn man das Propylenmonobromür der Einwirkung von Natriumalkoholat unterwirft, so entsteht aus demselben unter Austreten von 1 Aeq. Bromwasserstoffsäure ein Kohlenwasserstoff C_3H_4, welchen ich *Allylen* nennen werde.

Das Verfahren ist dasselbe wie das im Vorstehenden bei der Darstellung des Acetylens beschriebene, es ist nur statt des essigsauren Natrons Natriumäthylat anzuwenden. Wenn man nach vorsichtigem Erkalten den Ballon öffnet, in welchem der Versuch gemacht wurde, so entwickelt sich eine beträchtliche Menge eines Gasgemisches*), das man mehrmals durch ammoniakalische Kupferoxydullösung gehen lässt. Hierdurch bildet sich in dieser ein voluminöser, flockiger, zeisig-gelber Niederschlag, der folgende Eigenschaften besitzt. Beim Erhitzen brennt er rasch unter Bildung einer röthlichen Flamme ab, wird er in Brom eingetragen, so zersetzt er sich unter Brausen und Entstehung einer rothen Flamme, mit concentrirten Säuren giebt er schon in der Kälte augenblicklich ein Gas, mit

*) 25 Grm. Propylenmonobromür gaben ungefähr 3 Liter Gas. Um sämmtliches Gas zu entfernen, muss man den Ballon allmählich bis zum Sieden des Alkohols erhitzen, in welchem das Gas löslich ist.

verdünnten Säuren erst beim Erwärmen, besonders mit Salzsäure.

Diese letztere Reaction wurde zur Darstellung des Allylens im reinen Zustande benutzt. Dieses Gas ist farblos, riecht stark und unangenehm, jedoch in geringerem Grade als Acetylen; es brennt mit heller und sehr russender Flamme und fällt die Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Silberoxyd, erstere dunkelgrau, die zweite weiss. Diese beiden Verbindungen, welche wahrscheinlich eine ähnliche Constitution wie die Kupferverbindung haben, sind eben so unbeständig wie diese; sie zersetzen sich beim Erhitzen, die erstere ohne Detonation, die zweite mit Explosion und Bildung einer röthlichen Flamme.

Die eudiometrische Analyse des Gases gab folgende Zahlen:

Temperatur	13°
Barometer	0,763 M.
Volumen des Gases	2,69 C.C.
„ des zugefügten Sauerstoffes	21,92 „
Totalvolumen	24,61 „
Nach dem Verpuffen	19,10 „
Nach der Anwendung von Kali	11,02 „

	Versuch.	Berechnet.
Sind verschwunden	5,51 CC.	5,38 CC.
Entstandene Kohlensäure	8,08 „	8,07 „
Verbrauchter Sauerstoff	10,90 „	10,76 „

oder auf 1 Vol. Gas berechnet:

	Versuch.	Berechnet.
Verschwunden	2,04 CC.	2,00 C.C.
Kohlensäure	3,00 „	3,00 „
Verbrauchter Sauerstoff	4,05 „	4,00 „

Ich hatte zu wenig Gas, um seine Dichte bestimmen und so die Formel $C_3H_4 = 2$ Vol. controliren zu können, doch scheint mir dieselbe unzweifelhaft zufolge der Entstehung des Körpers, seiner Zusammensetzung und des Parallelismus in den Eigenschaften mit dem Acetylen, über dessen Formel kein Zweifel existirt. Die auffallende Eigen-

schaft, die ammoniakalischen Lösungen des Kupfers zu fällen, wodurch ich das Allylen isoliren konnte, scheint charakteristisch zu sein für die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe, wenigstens für die ersten zwei Glieder derselben, und wird vielleicht zur Entdeckung höherer Glieder führen.

In einer nächsten Mittheilung werde ich die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Allylens und seiner Derivate näher besprechen, für jetzt beschränke ich mich darauf, die Existenz des Allylenbromürs anzugeben; dasselbe ist eine farblose, klare Flüssigkeit, deren Geruch an den des Allyltribromürs erinnert, und entsteht durch Behandlung von Allylen mit Brom.

Um das Gas rein zu erhalten, habe ich Propylenmonobromür angewendet, das aus Propylengas gemacht war, wie es bei Reduction des Allyljodürs mit Quecksilber und Salzsäure entsteht; es ist diess nach meiner Ansicht der einzige Weg, auf welchem man vollständig reines Propylenbromür erhält.

Diese Untersuchungen sind im Laboratorium von Würtz gemacht worden.

XXXV.

Polyglycerinalkohole und Polyglycerinanhydride.

Von

Lourenço.

(Compt. rend. t. LII, p. 359.)

Man weiss, dass durch Einwirkung des Bromwasserstoffglykols auf Glykol im Ueberschuss die Polyäthylenalkohole entstehen, die Analyse liess vermuthen, dass bei Einwirkung von Chlorwasserstoffglycerinen auf überschüssiges Glycerin die Polyglycerinalkohole entstehen müssen. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung.

Man sättigt Glycerin, das mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Wasser verdünnt und auf 100° erwärmt ist, mit Chlorwasserstoffgas, fügt dann eine gleiche Menge Glycerin zu und erhitzt das Ganze in einem Oelbade auf 130° während 12—15 Stunden in einem Ballon, der mit einem Liebig'schen Kühler so verbunden ist, dass die Destillationsproducte wieder zurückfliessen können. Nach dieser Zeit unterwirft man das Product einer Destillation. Die bis 150° übergehende Flüssigkeit ist Wasser, das Chlorwasserstoffsäure in Auflösung und einige mit übergerissene unlösliche Chlorüre enthält. Zwischen 150 und 275° unter gewöhnlichem Druck gehen Dichlorwasserstoffglycerin und condensirte Chlorwasserstoffglycerine über.

Die rückständige braune, sehr dicke Flüssigkeit, welche in der Kälte kaum fliesst, aber sehr flüssig in der Wärme ist, unterwirft man einer fractionirten Destillation in der Leere, indem man dabei den Druck auf 10 Mm. hält. Man erhält so eine zwischen 220 und 230°, sowie eine bei 275—285° unter diesem Druck siedende Flüssigkeit.

Die zwischen 220 und 230° siedende Flüssigkeit ist sehr dick, kaum flüssig, unlöslich in Aether, wenig löslich in kaltem, löslich in warmem Wasser. Alkohol löst sie in allen Mengen. Die Analyse derselben führt zur Formel:

$$C_6H_{14}O_5 = \left.\begin{matrix}2(C_3H_5)\\H_4\end{matrix}\right\} O_5.$$

Die Reaction, nach welcher die Verbindung entsteht, ist folgende:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_3\end{matrix}\right\} O_3 + \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\\Cl\end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix}2(C_3H_5)\\H_4\end{matrix}\right\} O_5 + HCl.$$

Diese Verbindung, entstanden durch Condensation von 2 Mol. Glycerin unter Austreten von 1 Aeq. Wasser, ist analog hinsichtlich ihrer chemischen Constitution mit der Pyrophosphorsäure Graham's, der Phosphoglycerinsäure Pelouze's und der von mir entdeckten, aber noch nicht beschriebenen Citroglycerinsäure, wie folgende Formeln *zeigen.*

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\\H_4\end{matrix}\right\}O_5 \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}PO\\PO\\H_4\end{matrix}\right\}O_5}_{\text{Pyrophosphor-säure.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}PO\\C_3H_5\\H_4\end{matrix}\right\}O_5}_{\text{Phosphoglycerin-säure.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_6H_5O_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_5}_{\text{Citroglycerin-säure.}}$$

Ich werde diese Verbindung *Diglycerinalkohol* oder *Pyroglycerin* nennen.

Die unter 10 Mm. Druck bei 275—285° siedende Flüssigkeit ist ähnlich der vorigen in ihren Eigenschaften, ausser in ihrer Consistenz oder Klebrigkeit, welche grösser ist. Ihre Analyse ergiebt die Formel:

$$C_9H_{20}O_7 = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\\C_3H_5\\H_5\end{matrix}\right\}O_7.$$

Dieses Product, durch Condensation von 3 Mol. Glycerin unter Austreten von 2 Mol. Wasser entstanden, ist analog dem Triäthylenalkohol, in der Reihe der verdichteten Alkohole. Es scheint durch wiederholte Destillation 1 Aeq. Wasser zu verlieren und sich in sein erstes Anhydrid $\left.\begin{matrix}3(C_3H_5)\\H_2\end{matrix}\right\}O_6$ umzuwandeln.

Sind diese Verbindungen übergegangen, so steigt das Thermometer fortwährend, es gehen immer dichtere Producte über, wie bei den Polyäthylenalkoholen, und die Destillation geht bis zu 320° in der Leere ohne scheinbare Zersetzung vor sich.

Die zwischen 170 und 270° unter gewöhnlichem Druck siedende Flüssigkeit ist ein Gemenge aus Monochlorwasserstoff-Pyroglycerin (gegen 270° siedend), Dichlorwasserstoff-Pyroglycerin (230—233°) und Dichlorwasserstoff-Glycerin.

Man trennt von diesem Gemenge die zwischen 230 und 270° übergehende Portion und behandelt diese wiederholt mit kleinen Mengen frisch geglühten Kalis, indem man zu Anfang der Operation den Ballon auf 100° im Wasserbade erhitzt. Es findet eine lebhafte Reaction unter Bildung von Chlorkalium statt, man decantirt die obenauf schwimmende Flüssigkeit, während sie noch warm ist, bevor die Masse des entstandenen Salzes zu gross wird,

fügt von neuem Kalistücke zu, decantirt die Flüssigkeit abermals und unterwirft sie einer Destillation.

Das bei 245—255° übergehende Product ist eine farblose, klare, ölige Flüssigkeit, weniger klebrig als Glycerin, löslich in allen Verhältnissen, in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether, von der Formel: $C_6H_{12}O_4 = \left\{\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_3H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4$.

Diese Verbindung ist metamer mit dem Glycid, einer noch nicht isolirten Verbindung, deren Existenz aber ausser Zweifel ist durch die Untersuchungen Reboul's über die chemischen Functionen des Epichlorhydrins (Chlorwasserstoff-Glycid). Sie zeigt zum Pyroglycerin dieselben Beziehungen wie das Glycid zum Glycerin.

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3 - H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Glycid.}}$$

$$\left.\begin{matrix} 2(C_3H_5) \\ H_4 \end{matrix}\right\} - H_2O = \underbrace{\left\{\begin{matrix} 2(C_3H_5) \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_4}_{\text{Pyroglycid.}}$$

Ich werde die Verbindung *Pyroglycid* oder *Metaglycerin* nennen. Zwei Modificationen der Metaphosphorsäure, die von Graham und die von Maddrell, scheinen diesen zwei metameren Verbindungen zu correspondiren. Es ist übrigens unbestreitbar, dass einige andere Modificationen, wie die von Fleitmann und Henneberg beschriebenen, condensirte Producte, analog den Polyglycerinverbindungen oder ihren Anhydriden sind. Ich hoffe zufolge ihrer Zusammensetzung noch andere Condensationen der Phosphorsäure darzustellen und das allgemeine Gesetz ihrer Bildung aufzufinden, welches zur künstlichen Darstellung von Mineralien mit dreiatomischen Radicalen führen könnte.

Eine andere Art, die Polyglycerinverbindungen zu erhalten, verdient wegen ihres theoretischen Interesses erwähnt zu werden. Wenn man Glycerin langsam destillirt, verliert es Wasser und zersetzt sich unter Schwärzung und Aufblähen gegen 290°. Aether löst die bei gewöhnlichem Druck zwischen 130 und 260° übergegangene Por-

tion theilweise, der unlösliche Theil giebt bei der Destillation Polyglycerinverbindungen, die bei 10 Mm. Druck über 300° sieden.

Die natürlichste Erklärung dieser auffallenden Erscheinung ist die, dass das Glycerin, indem es 1 Aeq. HO verliert, wahrscheinlich zur Entstehung von Glycid Veranlassung giebt, welches, indem es sich mit 1, 2 oder 3 Mol. Glycerin verbindet, die Polyglycerinverbindungen bildet, ebenso wie das Aethylenoxyd zur Entstehung der Polyäthylenalkohole Veranlassung giebt, wenn es auf 1, 2 oder 3 Mol. Glykol reagirt. Die von Reboul entdeckte Thatsache, dass Epichlorhydrin (Chlorwasserstoff-Glycid) auf gleiche Art die Glycerinäther regenerirt, wie das Aethylenoxyd durch directen Zusatz die Glykoläther bildet, unterstützt diese Art der Erklärung sehr.

Diese Thatsache giebt auch eine annehmbare Erklärung von der Bildung der drei Modificationen der Metaphosphorsäure, welche man durch Erhitzen der Verbindungen PO_5, NaO, AmO, HO oder $PO_5, NaO, 2HO$ auf 316° erhält, wie folgende Gleichungen beweisen.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}P\Theta\\Na\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2}_{\text{Saures Natronphosphat.}} - H_2\Theta = \underbrace{\left.\begin{matrix}P\Theta\\Na\end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{Natron-Metaphosphat v. Graham.}} \text{ correspondirend mit } \underbrace{\left.\begin{matrix}\mathfrak{C}_3H_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2}_{\text{Glycid.}}$$

$$\left.\begin{matrix}P\Theta\\Na\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}P\Theta\\Na\end{matrix}\right\}\Theta_2 - H_2\Theta = \underbrace{\left.\begin{matrix}2(P\Theta)\\Na_2\end{matrix}\right\}\Theta_4}_{\text{Unlösl. Metaphosphat von Maddrell.}} \text{ corr. mit } \underbrace{\left.\begin{matrix}2(\mathfrak{C}_3H_5)\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4}_{\text{Pyroglycid.}}$$

$$\left.\begin{matrix}P\Theta\\Na\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}2P\Theta\\Na_2\end{matrix}\right\}\Theta_4 - H_2\Theta = \underbrace{\left.\begin{matrix}3P\Theta\\Na_3\end{matrix}\right\}\Theta_6}_{\text{Metaphosphat von Fleitmann u. Henneberg.}} \text{ corr. mit } \underbrace{\left.\begin{matrix}3(\mathfrak{C}_3H_5)\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_6}_{\text{Triglycerin-Anhydrid.}}$$

Es sind diess successive Verdichtungen, durch directe Verbindung mit Graham's Metaphosphorsäure hervorgebracht. Diese Säure wirkt ebenso wie das Aethylenoxyd oder wie das Glycid.

XXXVI.

Ueber einige Aethyläther der Polyglycerinalkohole.

Von

Reboul und Lourenço.

(Compt. rend. t. LII, p. 401.)

Die Anhydride der Glycerinäther verbinden sich mit Säuren, Wasser, Alkoholen, und das Resultat dieser directen Verbindung ist ein Aether des Glycerins. Hiernach war es wahrscheinlich, dass bei Reaction dieser Anhydride auf die Glycerinverbindungen selbst, sich neue Körper bilden würden, die zum Typus eines verdichteten Glycerins, dem Pyroglycerin*), gehörten, das gegenüber dem gewöhnlichen Glycerin dieselben Beziehungen zeigt, wie der Diäthylenalkohol gegenüber dem Glykol.

$$\underbrace{\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ H\end{matrix}\Big\}O_{10}}_{\text{Diglycerinalkohol oder Pyroglycerin.}} = \underbrace{2\begin{Bmatrix}C_6H_5\\ H_2\end{Bmatrix}O_6}_{\text{Glycerin.}} - 2HO \ldots\ldots (\alpha)$$

$$\underbrace{\begin{matrix}(C_4H_4)_2\\ H_2\end{matrix}\Big\}O_6}_{\text{Glykol.}} = 2\begin{Bmatrix}C_4H_4\\ H_2\end{Bmatrix}O_4 - 2HO$$

Der Versuch bestätigte diese Vermuthungen. Wenn man Diäthylglycerin mit Epichlorhydrin (chlorwasserstoffsaures Glycid) auf 200° erhitzt, so tritt ein Theil dieser Körper direct zu einer Verbindung zusammen, die bei der Analyse folgende Zahlen gab:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ (C_6H_5)_2\\ H\\ Cl\end{matrix}\Big\}O_8 = \underbrace{C_6H_5ClO_2}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Glycid.}} + \underbrace{C_6H_6(C_4H_5)_2O_6}_{\text{Diäthylglycerin.}}$$

Man sieht, dass diese Verbindung der Chlorhydrodiäthyläther des Diglycerinalkohols ist. Er ist flüssig,

*) Lourenço, vorstehende Abhandlung.

ölig, schwach gelb gefärbt, unlöslich oder wenig löslich in Wasser, löslich in allen Verhältnissen in Aether und in Alkohol. Seine Dichte ist 1,11 bei 17°. Er siedet gegen 285°, ohne sich merklich zu zersetzen, und brennt mit grüngesäumter Flamme.

Die Verbindung entsteht auch beim Erhitzen eines Gemenges von chlorwasserstoffsaurem Glycid mit Alkohol auf 200° in verschlossenen Gefässen. Die dabei vorgehende Reaction ist sehr complicirt: ausser dem Chlorhydroäthyl-Glycerin und den Dichlorhydro- und Diäthyl-Glycerinen, welche durch eine secundäre Reaction entstehen*), kann auch die Bildung einer kleinen Menge des Aethers $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_4H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}O_8$ $\left.\vphantom{\begin{matrix}a\\b\\c\end{matrix}}\right\}$ Cl nachgewiesen werden, der durch eine directe Vereinigung des chlorwasserstoffsauren Glycids mit einer Quantität im *statu nascenti* befindlichen Diäthylglycerins entsteht.

Diese Erklärung, welche durch die weiter oben angegebene directe Synthese bestätigt wird, lässt sich auch anwenden auf die Bildung eines zweiten Aethers des Diglycerinalkohols, dessen Entstehung man bei Einwirkung des chlorwasserstoffsauren Glycids auf Aethernatron beobachtet. Wenn alles Diäthylin, das Hauptproduct der Reaction, überdestillirt ist, so steigt das Thermometer rasch auf 280°. Man sammelt das zwischen 280 und 300° Uebergehende besonders und erhält schon durch eine einzige Rectification eine gegen 290° siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung durch die Formel ausgedrückt wird:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_{10}H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}O_{10} \quad \ldots\ldots \quad (\beta).$$

Dieser Aether, den wir *Triäthyl-Pyroglycerin* nennen wollen, ist farblos, ölig, entzündlich, löslich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol, Aether, wird von kohlensaurem Kali aus seiner wässrigen Lösung ausgeschieden, siedet bei 288—290° und hat bei 14° das spec. Gew. 1,00.

*) Dieselbe ist von Reboul (l. c.) untersucht worden.

Bei Behandlung mit Phosphorchlorid gab er eine kleine Menge einer chlorhaltigen, gegen 275—285° siedenden Flüssigkeit, welche der Chlorhydrotriäthyläther des Diglycerinalkohols zu sein scheint, oder wenn man will, der Chlorwasserstoffäther der Verbindung (β).

Seine Entstehung erklärt sich, wenn man bemerkt, dass chlorwasserstoffsaures Glycid mit Aethernatron anfangs Aethylglycid, $C_6H_5(C_4H_5)O_2$, giebt, welches durch Vereinigung mit dem freien Alkohol des Aethylats sich in Diäthylglycerin umwandelt. Indem sich das Aethylglycid mit diesem Diäthylglycerin verbindet, bildet es den Diglycerin-Triäthyläther, welcher seinerseits wieder fähig ist, ein Product von höherer Condensation zu bilden.

In der That, wenn bei erwähnter Darstellung das Thermometer bis 300° gestiegen ist, so ist in der Retorte eine ölige, stark gefärbte Flüssigkeit, welche nicht ohne Zersetzung über freiem Feuer destillirt werden kann. Destillirt man aber in der Leere, so ist es leicht, zwischen 250 und 200° (?) bei einem Drucke von 10 Mm. einen fixen Punkt zu beobachten. Die zwischen diesen Grenzen gesammelte Flüssigkeit ist schwach gelblich, klar, löslich in Wasser, in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether, und von 1,022 spec. Gew. bei 14°. Die Analyse führt zur Formel:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_3\\(C_4H_5)_4\\H\end{matrix}\right\} O_{14}.$$

Es ist also der Teträthyläther des Triglycerinalkohols

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_3\\H_5\end{matrix}\right\} O_{14}.$$

Diese Thatsachen scheinen uns genügend die Synthese der Polyglycerinäther zu charakterisiren; sie zeigen, bis zu welchem Punkte die scheinbar einfachsten Reactionen sich compliciren können, wenn es sich um polyatomische Verbindungen handelt, in Folge von successiven Condensationen, welche dabei stattfinden.

Endlich scheint uns die Untheilbarkeit der Formeln der beschriebenen neuen Körper, besonders des ersten,

eine Controle für die Formeln ihrer Typen, der Polyglycerinalkohole, zu sein, und bis zu einem gewissen Punkte die durch die Dampfdichten gegebenen zu ersetzen.

XXXVII.

Ueber einige Aether des Glycerins.

Von

Reboul und **Lourenço.**

(Compt. rend. t. LII, p. 466.)

Wenn man in kleinen Portionen 1 Aeq. Phosphorchlorid zu 1 Aeq. Diäthylglycerin bringt, so tritt eine lebhafte Reaction unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure ein. Giesst man darauf das entstehende Product nach und nach in eine Lösung von kohlensaurem Kali, um das Phosphoroxychlorür zu zersetzen und die freie Phosphorsäure und Salzsäure zu sättigen, so scheidet sich ein Oel aus von ausserordentlich reizendem Geruch, das schon nach ein- oder zweimaliger Rectification eine bei 184° siedende Flüssigkeit giebt, deren Analyse zu der Formel führte:

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ 2(C_2H_5) \\ Cl. \end{matrix}\right\} O_2 = C_7H_{15}O_2Cl.$$

Diese Verbindung ist desshalb der Chlorwasserstoffdiäthyläther des Glycerins, der hierbei nach einer völlig ähnlichen Reaction entsteht, wie die ist bei Einwirkung des Phosphorchlorids auf gewöhnlichen Alkohol.

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ 2(C_2H_5) \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + PCl_5 = \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ 2(C_2H_5) \\ Cl. \end{matrix}\right\} O_2 + POCl_3 + HCl.$$

Diese Flüssigkeit ist unlöslich in Wasser, löslich in allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether, ihre Dichte ist 1,005 bei 17°; der Dampf derselben reizt Nase und Augen sehr stark. Die Flüssigkeit brennt mit grüngesäumter Flamme.

Die Verbindung wird von concentrirter Aethernatronlösung in der Wärme angegriffen, eine vollständige Umwandlung tritt jedoch erst ein, wenn das Gemisch während einiger Stunden auf 120° in verschlossenen Röhren erhitzt wird. Destillirt man alsdann den überschüssigen Alkohol im Wasserbade ab, setzt Wasser zu, um das Chlornatrium zu lösen, und rectificirt die obenauf schwimmende Flüssigkeit, indem man nur das zwischen 180 und 190° Uebergehende sammelt, so erhält man eine farblose, klare, ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, von der Zusammensetzung:

$$C_9H_{20}O_3 = \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ 3(C_2H_5) \end{matrix}\right\} O_3.$$

Diess ist das Triäthylglycerin, das man auch erhält durch Einwirkung des Jodäthyls auf Diäthylglycerinnatron, jedoch in diesem Falle nie frei von Diäthylglycerin, weil man letzteres nicht vollkommen in sein Natronderivat durch Behandlung mit Natrium umwandeln kann. Es ist auch unmöglich, das Diäthylglycerin durch Waschen mit Wasser zu entfernen, in welchem es löslich ist, während das Triäthylglycerin sich darin nicht löst; letzteres löst in diesem Falle das Diäthylglycerin vorzugsweise vor dem Wasser auf.

Eine zweite allgemeine Methode, nach welcher man die Glycerinäther der dritten Reihe erhält, besteht in der directen Vereinigung der Anhydride dieser Aether oder der Aether des Glycids mit den gewöhnlichen Aethern. So entsteht z. B. beim Erhitzen auf 200° von Epichlorhydrin mit Bromäthyl in verschlossenen Gefässen durch directe Vereinigung einer gewissen Menge beider Körper eine schwere Flüssigkeit, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether in allen Verhältnissen ist, bei 186—188° siedet und deren Geruch an den des Chlorwasserstoffdiäthylglycerins erinnert, aber nicht so scharf wie dieser ist. Die Analyse führte zur Formel:

$$C_5H_{10}OClBr = \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ C_2H_5 \\ ClBr \end{matrix}\right\} O.$$

Die Entstehung dieser Verbindung wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$\underbrace{C_3H_5OCl}_{\text{Epichlorhydrin.}} + C_2H_5Br = \underbrace{\begin{Bmatrix} C_3H_5 \\ C_2H_5 \end{Bmatrix} O.}_{\text{ClBr}}$$

Aethyl-Chlor-Bromwasserstoff-Glycerin.

Diese Beispiele genügen, die Bedingungen zu bezeichnen, unter welchen sich die Glycerinäther der dritten Reihe bilden. Die beschriebenen Verbindungen können als Typen dienen, von denen man die Homologen beliebig darstellen kann.

Vergleicht man die Siedepunkte der drei Aethyläther des Glycerins:

Aethylglycerin	230°	—	Differenz 37°
Diäthylglycerin	193°	—	„ } 8°
Triäthylglycerin	185°	—	„ }

so sieht man, dass durch Substitution des dritten Aequivalentes typischen Wasserstoffes im Glycerin durch Aethyl der Siedepunkt nur wenig geändert wird, er sinkt nur um 8°, während er durch Substitution des zweiten Aequivalentes um 37°, durch die des ersten Aequivalentes aber um 50° fällt.

XXXVIII.

Zersetzung der Aether durch wasserfreie Alkalien.

Von

Berthelot und **A. de Fleurieu.**

(Compt. rend. t. LI, p. 1020.)

Man nimmt an, dass bei Zersetzung der Aether durch die Alkalien die Mitwirkung der Elemente des Wassers erforderlich sei, und es scheint diess ganz begründet zu sein, da die Zerlegung der Aether in Säuren und Alkohol

nur unter Fixation von Wasserelementen vor sich geht. Wir dachten daher, dass es nicht ohne Interesse sei, die Wirkung der wasserfreien Alkalien auf die Aether näher zu untersuchen und nahmen unsere Versuche in zugeschmolzenen Röhren vor.

Es waren 4 Hauptfälle möglich:

1) Die zusammengesetzten Aether erleiden keine Umwandlung bis zu dem Augenblick, wo durch den Einfluss einer genügend erhöhten Temperatur gleichzeitig die Elemente der Säure und die des Alkohols angegriffen werden, so dass eine totale Zersetzung eintritt.

2) Die zusammengesetzten Aether spalten sich unter Bildung von einem Salze der Säure, Wasser und Doppeltkohlenwasserstoff:

$$\underbrace{C_{18}H_{10}O_4}_{\text{Benzoëäther.}} + BaO = \underbrace{C_{14}H_5BaO_4}_{\text{Benzoës. Baryt.}} + C_4H_4 + HO.$$

3) Die zusammengesetzten Aether spalten sich unter Bildung eines Salzes mit der Säure und Aether:

$$C_{18}H_{10}O_4 + BaO = C_{14}H_5BaO_4 + C_4H_5O.$$

Diese Spaltung wäre besonders günstig für die Theorie, welche die Aether als Verbindungen von wasserfreien Säuren mit Aethyloxyd betrachtet.

4) Die zusammengesetzten Aether spalten sich unter Bildung eines Salzes der Säure und einer dem Alkohol entsprechenden Verbindung, in welcher 1 Aeq. HO durch 1 Aeq. Alkali ersetzt wäre:

$$C_{18}H_{10}O_4 + 2BaO = C_{14}H_5BaO_4 + \underbrace{C_4H_5BaO_2}_{\text{Baryum-Alkoholat.}}$$

Eine solche Spaltung findet wesentlich bei der Art der Zersetzung der Aether statt, wie sie in Gegenwart der Elemente des Wassers eintritt; denn man würde in beiden Fällen immer den Alkohol selbst oder ein entsprechendes Alkoholat erhalten.

Wir haben Versuche gemacht mit den Aethern der Benzoë-, Stearin-, Essig-, Ameisen- und Oxalsäure.

Benzoëäther. 4 Grm. des reinen Aethers und 6 Grm. wasserfreier Baryt wurden in eine trockene und am Ende ausgezogene Glasröhre gebracht, diese dann zugeschmolzen

und während 5 Stunden auf 150—180° erhitzt. Im Verlauf dieser Zeit war der Baryt vollkommen durchfeuchtet, der Benzoëäther war ganz verschwunden und es hatte sich kein Gas gebildet.

Der Inhalt der Röhre gab beim Erhitzen im Wasserbade keine Entwickelung von gewöhnlichem Aether oder irgend einer flüchtigen Substanz und gab nichts an wasserfreien Aether ab. Hierauf wurden die Inhalte der verschiedenen Röhren zur Entfernung des Aethers während einer Stunde in einem Strome trockener und kohlensäurefreier Luft auf 100° erhitzt; als man nun Wasser zusetzte und rasch destillirte, ging nur Alkohol über, dessen Menge ungefähr 1,1 Grm., d. h. fast die berechnete Quantität betrug.

Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit wurde zur Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure behandelt, dann verdampft; sie gab vollständig reinen benzoësauren Baryt.

Zum Gelingen der Operation ist es nöthig, mit vieler Sorgfalt die Temperatur zu beachten; wenn sie auch nur wenig über 200° steigt, besonders aber wenn sie 250° erreicht oder gar darüber hinausgeht, so werden die Elemente des Benzoëäthers zerstört und es bilden sich ein Carbonat, Benzin, Wasserstoff und verschiedene andere Producte, welche die Resultate verwickeln.

Stearinäther. Die Reaction des wasserfreien Baryts auf diesen Aether geht auf dieselbe Weise vor sich wie beim Benzoëäther, nur muss die Temperatur etwas höher sein und länger einwirken. Erhält man die Producte während 30 Stunden auf 200°, so tritt eine vollkommene Zersetzung des Aethers ein, ohne Bildung secundärer Producte, und es ist die Spaltung eben so regelmässig wie beim Benzoëäther.

Essigäther. Es wurden Versuche gemacht 1) mit Essigäther und Kalk: 2) mit Essigäther, Kalk und wasserfreiem Alkohol; 3) mit Essigäther, Baryt und wasserfreiem Alkohol.

Mit Kalk allein ist die Einwirkung einer Temperatur von 250° lange Zeit erforderlich, wenn vollständige Zersetzung eintreten soll; es bilden sich keine Gase und

keine secundären Producte. Die Masse enthält weder Aether noch freien Alkohol, löst sich aber in Wasser unter Bildung von Alkohol und essigsaurem Kalk.

Bei Anwendung von Kalk oder Baryt und Alkohol sind die Resultate ganz ähnlich; es bildeten sich keine gewöhnlichen Aether und der angewendete Alkohol trat nicht mit in Wirkung, wohl aber löste sich darin der essigsaure Kalk und krystallisirte beim Erkalten an den Wänden der Röhren wieder aus. Diess Resultat ist sehr beachtenswerth, denn es wird hierdurch unter den Producten der Reaction die Präexistenz eines Salzes dargethan, das der ätherbildenden Säure correspondirt.

Ameisenäther, Oxaläther. Die Zersetzung dieser Aether durch Baryt gab ähnliche, aber weniger einfache Resultate, weil sich dabei ausser Spuren von Gasen auch secundäre Producte bilden.

Nach diesen verschiedenen Versuchen glauben wir, dass die neutralen Fette sich unter dem Einfluss der wasserfreien Alkalien auf dieselbe einfache Weise und ohne Entstehung accessorischer Producte spalten können, wie die Aether.

Es ist also die Wirkung der wasserfreien Alkalien auf die Aether mit der der Alkalihydrate zu vergleichen, unter deren Einfluss sich die Aether ebenfalls auf einfache Weise spalten und ein Salz der ätherbildenden Säure geben.

Den Alkohol erhält man nicht im freien Zustande, weil die angewendeten Substanzen nur einen Theil seiner Elemente enthalten; dieser Theil aber tritt in Verbindung mit Baryt und bildet damit eine feste, in Aether unlösliche Verbindung, so dass nach einfachem Zusatz von Wasser augenblicklich Alkohol auftritt. Bei keinem der erwähnten Versuche war Aether entstanden. Hieraus ergiebt sich, dass von den 4 weiter oben erwähnten Hypothesen nur eine und zwar die letzte richtig ist, nach welcher die Reaction der wasserfreien Alkalien auf die Aether mit der der Alkalihydrate zusammengestellt wird. Die Elemente der wasserfreien Alkalien ersetzen die Elemente des Wassers in dem regenerirten Alkohol.

XXXIX.

Ueber die Aethylverbindungen der Bromüre von Wismuth, Antimon und Arsen.

Von

J. Nicklès.

(Compt. rend. t. LII, p. 396.)

Antimon- und Arsenbromür lösen sich in wasserfreiem Aether und geben damit zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die untere, mehr klebrige eine Verbindung des Bromürs mit Aether ist. Das Wismuthbromür giebt unter diesen Umständen keine Verbindung, sondern nur bei Anwendung von Druck oder durch indirecte Wirkung.

Diese beiden Verbindungen sind unlöslich oder wenig löslich in Aether oder Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol und zersetzen sich mit Wasser unter Bildung von Alkohol und Oxybromür; sie werden auch durch Wärme zersetzt, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man sie unter einer Glocke über Schwefelsäure aufbewahrt; der Rückstand ist mehr oder weniger reines Bromür. — Sie zersetzen kohlensaure Alkalien unter Aufbrausen, werden durch trockenes Schwefelwasserstoffgas gefällt und absorbiren Ammoniak unter Entstehung eines ammoniakalischen Bromürs, das frei von organischer Substanz ist.

Bromwismuthäther. Wird Wismuthbromür, $BiBr_3$, mit wasserfreiem Aether in einem verschlossenen Gefäss auf 100° erhitzt, so löst es sich und bildet zwei Schichten, wovon die untere, gefärbte die ätherische Lösung der neuen Verbindung ist; man erhält sie auch durch Schütteln des Aethers mit Brom und gepulvertem Wismuth.

Die zwei Schichten bilden sich nicht, wenn der Aether Alkohol enthält, und verschwinden sogar, wenn man Alkohol zusetzt.

Im Vacuo und über Schwefelsäure krystallisirt der Bromwismuthäther in rhombischen, sehr deliquescenten

Prismen, die schon nach wenigen Minuten an der Luft zerfliessen. Die Analyse gab 4 Aeq. Wasser.

Seine Zusammensetzung wird durch die Formel ausgedrückt:

$$BiBr_3 + 2C_4H_5O + 4HO.$$

	Berechnet.		Gefunden.
$BiBr_3$	450	—	—
C_8	48	8,57	8,47
H_{14}	14	2,50	2,54
O_6	48	—	—
	560		

In der Wärme zerstört dieser Aether das Papier, besonders wenn er, wie gewöhnlich, Bromwasserstoffsäure enthält.

Wismuthchlorür verbindet sich gleichfalls mit Aether, Wismuthjodür ist ohne Wirkung.

Der *Bromantimonäther* zersetzt sich durch Wärme nur theilweise, ohne Zweifel weil $SbBr_3$ flüchtiger ist als $BiBr_3$; ein Theil geht bei der Destillation immer mit über neben freiem Aether, Bromwasserstoffsäure und Bromwasserstoffäther; der Rückstand ist HBr_3, gefärbt durch Kohle.

Wird dieser Aether mit Brom und gepulvertem Antimon dargestellt, so ist er braun gefärbt durch ein wenig Bromkohlenwasserstoff, der sich auf Kosten des Broms und der Elemente des Aethers bildet.

Ich habe zwei Verbindungen des Bromürs mit Aether beobachtet, die eine mit 2, die andere mit 4 Aeq. Aether. Die von mir untersuchten Verbindungen waren nicht destillirt; nachdem der Aether mit Brom und gepulvertem Antimon bis zur Sättigung behandelt worden war, filtrirte man die Flüssigkeit unter einer Glocke. Eine Verbrennung mit den ersten Portionen gab Zahlen, welche sich mit der Formel zu vereinigen scheinen:

$$SbBr_3 + 4C_4H_5O,$$

trotz des Ueberschusses an Kohlenstoff, vom Bromkohlenwasserstoff herrührend.

	Berechnet.		Gefunden.
$SbBr_3$	362	—	—
C_{16}	96	18,8	19,58
H_{20}	20	3,92	3,89
O_4	32	—	—
	510		

Die Verbindung mit 2 Aeq. Aether zeigte sich als eine weisse, sehr klebrige Flüssigkeit auf dem Filter.

		Berechnet.	Gefunden.
$SbBr_3$	362	—	—
C_8	48	11,00	10,37
H_{10}	10	2,29	2,47
O_2	16	—	—
	436		

Die erste dieser beiden Verbindungen brennt mit weisser Flamme und lässt einen öligen, beim Erkalten krystallisirenden Rückstand; die zweite mit 2 Aeq. Aether brennt nur beim Erhitzen.

Die Eigenschaften des Bromarsenäthers sind denen der Antimonverbindung analog. Er ist flüchtiger als die beiden beschriebenen Verbindungen, aber eben so wenig beständig wie diese; denn unter einer Glocke und über Schwefelsäure verliert er in kurzer Zeit die Elemente des Aethers und hinterlässt glänzende lange, aneinander haftende Nadeln von Arsenbromür. Zink ist ohne Wirkung auf den Aether; er verflüchtigt sich theilweise in der Wärme.

Aehnliche Verbindungen können mit anderen Alkoholen und anderen Aethern erzeugt werden.

Das Antimonchlorür verhält sich unter diesen Umständen wie das Bromür und wie das Chlorarsen; dagegen bleiben Antimonjodür und Arsenjodür unangegriffen im pulverigen Zustande am Boden der Röhre.

Andere Metallbromüre verhalten sich wie die oben erwähnten, so z. B. die von Aluminium, Zink, Zinn, Quecksilber. Ueber dieselben werde ich später Mittheilungen geben.

XL.
Vermischte Mittheilungen.

Von
F. Reich.

1) Salpeterprobe *).

Erhitzt man trocknen gepulverten Salpeter mit der 4—6fachen Menge Quarzpulver gut gemengt zu dunkler Rothglühhitze, so wird alle Salpetersäure ausgetrieben, und der Gewichtsverlust giebt den Gehalt des Salpeters an Salpetersäure.

Die Probe ist auf folgende Weise anzustellen:

Der Salpeter wird in einem bedeckten Platintiegel bei möglichst niedriger Temperatur eingeschmolzen. Der Gewichtsverlust giebt den Feuchtigkeitsgehalt.

Nach wiederholtem Einschmelzen bei eben so niedriger Temperatur giesst man in ein etwas erwärmtes Porcellanschälchen aus. Dabei ändert sich das Gewicht nicht, und man könnte das erste Einschmelzen ersparen, wenn nicht beim Ausgiessen zu leicht Verluste entstünden.

Die ausgegossene Salpeterkugel wird gepulvert und das Pulver vor dem Abwiegen scharf getrocknet.

In den gereinigten Platintiegel bringt man 2—3 Grm. feines Quarzpulver, glüht gut und bestimmt das Gewicht nach dem Erkalten. Dazu bringt man etwa 0,5 Grm. des geschmolzen gewesenen und getrockneten Salpeterpulvers, mengt gut und überzeugt sich durch die Waage, dass beim Mengen nichts verloren gegangen ist.

Der bedeckte Tiegel wird einer schwachen, bei Tage eben sichtbaren Rothglühhitze eine halbe Stunde lang ausgesetzt und nach dem Abkühlen mit dem Deckel gewogen. Der Gewichtsverlust ist die gesuchte Menge Salpetersäure. Ist diese = d, so hatte man

1,874 . d salpetersaures Kali,
oder 1,574 . d salpetersaures Natron;

*) *Aus der* berg- u. hüttenmännischen Zeitung. 20. Jahrg No. 21.

hat man aber n Gewichtstheile von dem Salpeter abgewogen, so entspricht derselbe

$$187{,}4\ \frac{d}{n}\ \text{p.C. von salpetersaurem Kali,}$$

oder $157{,}4\ \frac{d}{n}$ p.C. von salpetersaurem Natron.

Schwefelsaure Salze oder Chlorverbindungen werden bei der angegebenen Temperatur nicht zersetzt; erhitzt man aber stärker, so kann z. B. Chlornatrium sich verflüchtigen. Auch ist die Einwirkung reducirender Gase zu vermeiden, und es hat mir die Anwendung einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge besser geschienen, als die eines Bunsen'schen Gasbrenners.

Wenn in dem Salpeter Substanzen enthalten wären, welche beim Umschmelzen nicht, wohl aber mit Quarz bei der dunkeln Rothglühhitze verflüchtigt würden, so wäre die Methode nicht anwendbar. Ueberhaupt wird jeder Verlust bei der Operation den Gehalt an Salpetersäure zu gross erscheinen lassen; man ist daher eher in Gefahr, den Salpeter zu gut, als zu schlecht zu taxiren.

Es möge noch erwähnt werden, dass sich das entstehende Silicat theilweise fest an den Tiegel ansetzt und nicht durch Säuren, wohl aber leicht durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron entfernt werden kann.

Beispiele:

2,402 Quarzpulver nach dem Glühen,
0,500 reines salpetersaures Kali,
2,902 Summe;
2,6353 nach halbstündigem schwachen Glühen
0,2667 Gewichtsverlust, und sonach
1,874 . 0,2667 = 0,4998 oder 99,96 p.C. salpetersaures Kali.

Indessen ist das Resultat nicht immer so genau ausgefallen. So hatten in anderen Versuchen
0,669 und 0,517 reiner Kalisalpeter
0,360 und 0,274 Gewichtsverlust gegeben, was
0,6746 und 0,5135 oder
100,8 und 99,3 p.C. salpetersaures Kali giebt.

2,231 Quarzpulver, mit 0,5062 reinem salpetersauren Kali und 0,3868 geschmolzenem und gepulverten Kochsalz gemengt, gab 0,270 Gewichtsverlust, was 0,5060 oder 99,95 p.C. Kalisalpeter anzeigt.

10,151 Grm. käuflicher Chilisalpeter verloren beim vorsichtigen Schmelzen

0,063 oder 0,62 p.C.

3,843 Quarzpulver wog nach dem Glühen

3,813. Dazu

0,5236 von obigem geschmolzenen, gepulverten und getrockneten Chilisalpeter

4,3366 Summe, nach gutem Mengen

4,3366 unverändert,

4,0176 nach halbstündigem schwachen Glühen

0,3190 Gewichtsverlust.

Das giebt 1,574 . 0,319 = 0,5021 salpetersaures Natron, d. i.

95,2 p.C. des geschmolzenen, und

94,6 „ des ursprünglichen Salzes.

Eine Auflösung von salpetersaurem Natron wurde mit Chlorcalcium, Eisenchlorid und schwefelsaurer Talkerde versetzt, zur Krystallisation gebracht, abgewaschen und getrocknet. Beim Schmelzen ergab sich ein Gewichtsverlust von 1,33 p.C. Die geschmolzene Masse wurde analysirt und gab

0,07 p.C. Rückstand beim Auflösen
0,78 „ Chlor
2,35 „ Schwefelsäure
0,23 „ Eisenoxyd
0,55 „ Kalkerde
1,05 „ Talkerde.

Danach kann man in der geschmolzenen Masse berechnen

0,07 p.C. Rückstand
0,53 „ Eisenchlorid
0,75 „ Chlorcalcium
0,41 „ schwefelsaure Kalkerde
3,15 „ schwefelsaure Talkerde
0,02 „ schwefelsaures Natron
4,93 p.C. in Summe,

wobei begreiflich die Gruppirung der Bestandtheile willkürlich, aber auch gleichgültig, und nur die Annahme des Eisenoxydes als neutrales Salz fraglich bleibt, was aber keinen wesentlichen Einfluss hat.

Es bleiben daher

95,07 p.C. für salpetersaures Natron.

Von derselben geschmolzenen, gepulverten und getrockneten Masse wurden 0,548 Grm. mit 2,752 geglühtem Quarzpulver gemengt und verloren durch halbstündiges schwaches Glühen 0,331 Grm. Das giebt $1{,}574 . 0{,}331 = 0{,}521$ oder 95,1 p.C. salpetersaures Natron.

---

2) Verbindung von Eisenoxyd mit Zinkoxyd.

Mengt man fein vertheiltes Eisenoxyd und Zinkoxyd, so löst Chlorwasserstoffsäure aus dem Gemenge erst alles Zinkoxyd, ehe sich Eisenoxyd aufzulösen anfängt, und hat man so viel Säure angewendet, dass auch das Eisenoxyd zum Theil aufgelöst wird, so enthält der übrigens sehr schwer durch Filtration zu trennende Rückstand kein Zinkoxyd. Dieses Resultat liess sich voraussehen, weil Eisenoxyd durch Zinkoxyd vollkommen ausgefällt wird.

Glüht man aber jenes Gemenge heftig, so verhält es sich anders. Durch Behandlung mit so viel Chlorwasserstoffsäure, dass dieselbe beträchtlich viel Eisenoxyd aufgelöst enthält, jedoch in unzureichender Menge, um alles in Lösung zu bringen, erhält man einen an Zinkoxyd noch reichen Rückstand, der, wenn Zinkoxyd im Ueberschuss vorhanden war, eine constante Zusammensetzung von der Formel $\dot{Z}n\ddot{\dot{F}}e$ zu haben scheint.

Herr Hüttengehülfe Mechler, der überhaupt die hierüber ausgeführten Versuche zum grössten Theile anstellte, fand diesen Rückstand zusammengesetzt bei Behandlung mit

	Zinkoxyd.	Eisenoxyd.
kalter Chlorwasserstoffsäure aus	32,61	und 67,39
heisser „ „	31,9	„ 68,1
Die Formel $\dot{Z}n\ddot{\dot{F}}e$ erfordert	33,62	„ 66,38.

---

3) Eisenoxyd wird durch Ammoniumsulfhydrat nicht vollständig gefällt,

wenn arsenige Säure oder Arsensäure vorhanden ist.

Dass Ammoniak bei Gegenwart der genannten Säuren Eisenoxyd auflöst, ist eine längst bekannte Thatsache. Nicht erwähnt habe ich aber finden können, dass aus einer Auflösung von Eisenchlorid, in welcher arsenige Säure oder Arsensäure vorhanden ist, auch Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat das Eisen nicht vollständig ausfällen.

XLI.

Notizen.

1) *Ueber die Eisenoxydnitrate.*

Wenn die Auflösung eines salpetersauren Eisenoxyds lange Zeit sich selbst überlassen wird, so gelatinirt sie nach Scheurer-Kestner zuweilen und bei Zusatz von Wasser entsteht eine Lösung, die im durchfallenden Licht klar, im reflectirten trübe erscheint.

Schmilzt man neutrales und basisches Eisenoxydnitrat in Röhren ein, die bei 100° einige Stunden erhitzt werden, so bleibt das neutrale Salz unverändert, die basischen aber werden heller roth und scheiden Eisenoxydhydrat ab, welches man mit Hülfe von Glaubersalz niederschlagen kann. Diese Zersetzung dauert so lange, bis neutrales salpetersaures Eisenoxyd entstanden ist.

Das auf Porcellan im Luftstrom getrocknete Eisenoxydhydrat ist schwarz, ist unlöslich in concentrirten Säuren, leicht löslich in reinem Wasser zu einer in reflectirtem Licht trüben Lösung, reagirt nicht auf Ferrocyanüre und Schwefelcyanverbindungen und besteht aus $\ddot{F}eH$. Es kann, aus dem Wasser durch Säuren oder Glaubersalz niedergeschlagen, von neuem in Wasser gelöst werden.

Dieselbe Wirkung hat das Licht auf basisch salpetersaures Eisenoxyd.

---

2) *Ueber einige Reactionen der Salze des Eisens, des Uranoxyds und der Thonerde. Trennung des Eisens vom Uran.*

Ausser den nicht flüchtigen organischen Säuren, wie Weinsäure u. a., verhindert bekanntlich auch die Oxalsäure durch ihre Gegenwart das Eintreten gewisser Reactionen; so werden z. B. Eisensalze durch Ferrocyankalium nicht blau gefällt, wenn gleichzeitig Oxalsäure in der Lösung ist. F. Pisani (*Compt. rend. t. LII, p.* 106) hat nun einige ähnliche Reactionen beobachtet.

Eisensalze. Wenn man zu einem neutralen Eisenoxydsalz oxalsaures Ammoniak im Ueberschuss und darauf Essigsäure zusetzt, so behält die Flüssigkeit ihre gelbe Farbe und röthet sich nicht, wie diess gewöhnlich in Folge der Entstehung von essigsaurem Eisenoxyd der Fall ist. In dieser Lösung fällt phosphorsaures Natron das Eisen nicht, wohl aber wird es durch Ammoniak oder Schwefelammonium vollständig abgeschieden. Wendet man statt der Essigsäure essigsaures Natron an, so färbt sich die Flüssigkeit nicht tiefer, sie wird aber durch phosphorsaures Natron gefällt. Man muss bei diesen Reactionen so viel oxalsaures Ammoniak zum Eisensalz zugesetzt haben, bis die Farbe der Lösung von Gelb in grünlich Gelb übergegangen ist.

Uransalze. Bei Gegenwart von oxalsaurem Ammoniak wurde salpetersaures Uranoxyd durch Ferrocyankalium nicht roth gefällt.

In einer essigsauren Lösung von Uran entsteht nach Zusatz von oxalsaurem Ammoniak durch phosphorsaures Natron kein Niederschlag, wohl aber wird alles Uran als Phosphat ausgefällt, wenn man Ammoniak zufügt, hatte man dagegen kein phosphorsaures Natron zugesetzt, so ist die Fällung durch Ammoniak unvollständig und es kann der Rest auch nicht durch neuen Zusatz von phosphorsaurem Natron ausgefällt werden.

Thonerdesalze. Bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von oxalsaurem Ammoniak wird die Thonerde durch Ammoniak oder Schwefelammonium nicht augenblicklich gefällt; sie scheidet sich aber je nach der Menge

im Verlauf einer gewissen Zeit vollständig aus unter Anwendung von Wärme. Man kann selbst bei Anwendung von phosphorsaurer Thonerde in dem Filtrat die Phosphorsäure durch Magnesia nachweisen; das Mittel ist jedoch nicht zu empfehlen, denn es ist möglich, dass ebenso auch Thonerde gefällt wird. Bei Thonerdesalzen spielt also die Oxalsäure nur einige Zeit die Rolle der Weinsäure.

Trennung des Eisens vom Uran. Wenn man, wie gewöhnlich geschieht, kohlensaures Ammoniak zur Trennung beider anwendet, so geht bekanntlich immer etwas Eisen mit in Lösung, da aber eine Lösung von Uranoxyd in kohlensaurem Ammoniak durch Schwefelammonium nicht gefällt wird, so braucht man nur der vom Eisenoxyd abfiltrirten Lösung einige Tropfen Schwefelammonium zuzusetzen, um alles gelöste Eisen vollständig abzuscheiden.

---

3) *Ueber den Bleigehalt einiger Silbermünzen.*

Die Beobachtung über den constanten Bleigehalt des Zinks, namentlich auch desjenigen, welches in der Münze der Vereinigten Staaten zur Reduction des Chlorsilbers benutzt wird (s. dies. Journ. LXXXII, 242), hat W. Eliot und F. H. Storer veranlasst, Blei in den Silbermünzen der Vereinigten Staaten aufzusuchen und demnächst auch in einigen anderen Silbermünzen (*Proceed. of the Americ. Acad. of Arts and Sienc. V*, 52).

In allen analysirten Münzen fanden sie Blei und zwar in folgendem Betrag:

in amerikan. Halbdollarstücken	von	1824	0,31 p.C.
„ „ 5-Centstücken	„	1853	0,209 „
„ „ „	„	1854	0,2282 „
„ „ 25-Centstücken	„	1858	0,2305 „
„ „ Feinsilber der New-Yorker Münze	„	1860	0,1611 „
„ spanischen Dollars	„	1793	0,0558 „
„ mexikanischen Dollars	„	1829	0,0434 „
„ englischen Schillingen	„	1816	0,4847 „
„ französischen 5-Francstücken	„	1852	0,4282 „

Ob die Quelle des Bleies in den amerikanischen Silbermünzen allein in dem zur Reduction des Chlorsilbers benutzten Zink zu suchen sei, ist nicht sicher zu entscheiden, obwohl der obige Gehalt mit dem Bleigehalt jenes Zinks übereinstimmt, da man weiss, wie viel Zink stets zur Zerlegung des Chlorsilbers angewendet wird. Es kann aber auch sowohl aus den Bleigefässen, in denen die Reduction geschieht, als auch aus der zur Ansäuerung verwendeten Schwefelsäure Blei entlehnt werden.

Woher das Blei in den anderen Silbermünzen stamme, lässt sich noch weniger angeben, da man über die Verarbeitung des Silbers nichts Sicheres weiss.

Die Methode zur Ausmittelung des Bleies war folgende: man löste die Münze in überschüssiger Salpetersäure, versetzte mit Ueberschuss von Ammoniak und machte wieder mit Salpetersäure sauer, fällte hierauf mit Salmiaklösung und verdampfte das Filtrat vom Chlorsilber sammt Waschwässern in einem Glaskolben zur Trockne, worin es bis zur Verjagung des Ammoniaknitrats geglüht wurde. Der Rückstand, bestehend aus salpetersaurem Kupferoxyd, salpetersaurem Bleioxyd und etwas Gold, wurde in wenig Salpetersäure gelöst und in einer Porcellanschale mit reiner Schwefelsäure verdampft und geglüht. Der Rückstand, mit viel Wasser auf einmal digerirt, gab sein Kupfersulfat ab und das rückständige Bleisulfat im Gemenge mit Gold wurde mit reinem zweifach-kohlensauren Natron digerirt, bis das Bleisulfat zersetzt war. Aus dem Filtrat fällte man die Schwefelsäure durch Barytsalz und berechnete daraus das entsprechende Blei.

Bei der Lösung der Silbermünzen in Salpetersäure blieb auch stets etwas schwarzer Rückstand von Schwefelsilber.

Anmerkung. Bei der Analyse eines sogenannten Albertusthalers (*Confoed. Belgic.* von 1764) erhielt ich einen nicht unbedeutenden schwarzen Rückstand, in Salpetersäure unlöslich; derselbe entwickelte vor dem Löthror beim Zusammenblasen auf Kohle Arsengeruch und gab eine blassgelbe Kugel von Silber und Gold, die von Salpetersäure nicht angegriffen wurde. Die Lösung, aus welcher das

Silber durch Salzsäure entfernt war, gab beim Verdampfen zu zwei Malen erhebliche Mengen schön krystallisirten Chlorbleies. W.

---

4) Verseifung der Fette durch wasserfreie kohlensaure Salze.

Wie Pelouze bei der Einwirkung der wasserfreien Oxyde der alkalischen Metalle auf Fette beobachtete, dass während der Verseifung das Glyceryloxyd sich theilweise in flüchtige Producte zersetzt, so hat Scheurer-Kestner dasselbe bei der Einwirkung der wasserfreien kohlensauren Erden und Alkalien auf Fette wahrgenommen (*Ann. de Chim. et Phys.* 3. *Sér. LX.*). Die Verseifung geht leicht bei etwa 260° vor sich unter Entwickelung von Kohlensäure und brennbaren Gasen.

Erhitzt man 22—25 Th. Soda mit 100 Th. Talg, so bläht sich die Masse sehr stark auf und nach einiger Zeit erhält man eine halbflüssige gelbliche Masse, die sich in Wasser ein wenig trübe löst und alle Eigenschaften der Natronseife besitzt.

Verseift man Talg mit etwa 18—20 p.C. kohlensaurem Kalk, so geschieht diess viel leichter als mit Soda, und die harte Kalkseife giebt an Wasser keine Spur Glycerin ab. Aether zieht daraus ein wenig ölige, nicht flüchtige Substanz aus, die in Säuren und Alkalien unlöslich ist.

Auf gleiche Weise verhalten sich die Carbonate des Baryts, Strontians und der Magnesia.

Das kohlensaure Bleioxyd bewirkt die Verseifung unter tumultuarischer Gasentwickelung.

Wenn hinreichend vorsichtig die Temperatur gemässigt ist, so zersetzt sich nur das Glyceryloxyd, denn man erhielt aus dem Talg bei Anwendung von Soda 94,8 und bei Anwendung von kohlensaurem Kalk 95,6 p.C. fette Säuren.

Die in verschiedenen Stadien der Operation entweichenden Gase bestanden aus 70—77 Vol. Ö und 30—23 *Vol.* brennbaren Gasen. Letztere enthielten in einigen

illen 45—50 p.C. Sumpfgas und 35—48 p.C. Wasserstoff, so durchschnittlich bestand das Gasgemenge aus

Kohlensäure 75,3
Sumpfgas 11,85
Wasserstoff 12,85.

Ausserdem fand sich stets ein wenig Acroleïn in dem stillationsproduct.

---

5) *Zusammensetzung verschiedener Sorten Weinstein.*

Bekanntlich ist eine fast constante Beimischung des hen Weinsteins weinsaurer Kalk und zwar in sehr wechlnden Mengen. Aber dass mancher Weinstein mehr da- n enthält als an zweifach-weinsaurem Kali, ist eine niger bekannte Thatsache. Inzwischen zeigt die nachhende Tabelle der Analysen, welche Scheurer-Kestner gestellt hat, dass es solche Weinsteine giebt, und ebenso, ss nur sehr selten einer von weinsteinsaurem Kali ganz l ist.

Es enthielten in 100 Th.

	Zweifach-weinsaures Kali.	Weinsauren Kalk.
weisser Weinstein des Elsass	84,95	4,64
„ „ „ „	77,50	7,30
„ „ „ „	85,10	9,92
„ „ der Schweiz	85,05	7,75
„ „ „ „	73,50	18,38
„ „ aus Toscana	84,50	0
„ „ „ „	85,20	0
„ „ „ „	88,53	0
„ „ „ Ungarn	67,35	9,20
rother „ „ Burgund	32,10	46,25
„ „ „ Spanien	24,20	45,20

Ausserdem finden sich unter den Beimengungen des einsteins noch schwefelsaurer Kalk und weinsaure Magne-, letztere in ziemlich grossen Mengen.

Der weinsaure Kalk kommt im rohen Weinstein in nönen glänzenden und durchsichtigen Krystallen vor wegen ihrer steten Farblosigkeit sogleich von den

immer gefärbten Weinsteinkrystallen zu unterscheiden sind. Auch aus salzsaurer Lösung scheidet er sich in schönen Krystallen aus und beide haben die Zusammensetzung: $C_8H_4Ca_2O_{12} + 8\dot{H}$. In fast allen sauren Salzen löst sich der weinsaure Kalk und daher kommt es, dass er in den Weinen sich in der Regel erst auf einer ziemlich dicken Kruste von Weinstein abzusetzen pflegt, insofern der ausgeschiedene Weinstein das Lösungsmittel für das Kalksalz war. Manchmal setzt er sich auch noch in dem auf Flaschen gezogenen Wein in kleinen durchsichtigen Krystallen ab. Bernsteinsäure findet man in den Weinsteinen nicht.

Die Methode der Analyse, deren der Verf. sich bediente, war folgende: Das zweifach-weinsaure Kali wurde durch titrirte Natronlauge ermittelt, der weinsaure Kalk aber durch Kochen mit kohlensaurem Natron zersetzt und das Kalkcarbonat mit titrirter Salpetersäure bestimmt. Um den weinsauren Kalk von den Eisen- und Magnesiasalzen zu befreien, macerirte man den gewogenen Weinstein zuerst mit Ammoniak, worin sich jene Verunreinigungen leicht lösen, und wusch dann den weinsauren Kalk so lange mit Wasser aus, bis das Ablaufende nicht mehr auf Barytsalz reagirt; auf diese Art wurde der schwefelsaure Kalk entfernt.

---

6) *Reinigung des Platins.*

Ein zweckmässiges Mittel zur Reinigung des Platins soll das Reiben mit Natriumamalgam sein.

Man reibt mittelst eines Tuches das Amalgam auf der schmutzigen Fläche des Metalls so lange, bis letztere glänzend erscheint, fügt Wasser hinzu und giesst das nun von den Flächen herabrinnende Quecksilber aus. Die Platinfläche erscheint überaus blank. (*Chem. News No.* 51. *p.* 286.)

XLII.

Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Königsberg.

V. Untersuchungen über wolframsaure Salze und einige Wolframoxydverbindungen.

Von

Dr. C. Scheibler.

(Ausführlichere Mittheilung der in seiner *Dissertat. de Wolframiatibus, Regiom. 1861*, niedergelegten Thatsachen.)

Nachdem Berzelius*) die Sättigungscapacität und das Atomgewicht der Wolframsäure festgestellt, derselben die Formel WO_3 gegeben und mehrere Salze und Sulfoverbindungen derselben dargestellt und untersucht hatte, sind mehrere ausführlichere Arbeiten über wolframsaure Salze geliefert.

Anthon**) machte Untersuchungen über die Verbindungen der Wolframsäure mit Alkalien, Erden und Metalloxyden, die er als neutrale und zweifach-saure nach den Typen $\dot{R}\dddot{W}$ und $\dot{R}\dddot{W}_2$ unterschied. Die aus seinen Analysen sich ableitenden Zahlen stimmen jedoch sehr wenig mit den theoretisch berechneten überein, und die aufgestellten Formeln lassen für das neuerdings von Borch und Schneider ermittelte Atomgewicht keine Berechnung mehr zu.

Eine 1845 folgende Arbeit Margueritte's***) über Alkali-Wolframiate lehrte viele neue grösstentheils saure Salze von interessanten Eigenschaften kennen. Derselbe folgert aus seinen Analysen, dass die Wolframsäure ein-, zwei-, drei-, vier-, fünf- und sechsfach saure Salze bilden könne, und dass die Löslichkeit dieser Salze im Allge-

*) Berzelius, Schweigger's Journ. XVI, 476. — *Ann. Chim. Phys. XVII, 13.* — Pogg. Ann. IV, 147; VIII, 267.

**) Anthon, dies. Journ. VIII, 399; IX, 337.

***) Margueritte, dies. Journ. XXXV, 247.

meinen mit der Menge der darin vorhandenen Wolframsäure zunehme.

Im Jahre 1847 veröffentlichte Laurent*) im Anschlusse an seine frühere Arbeit über Silicate die Resultate einer Untersuchung über wolframsaure Salze, deren Details leider nicht mehr erschienen sind. Als Hauptergebniss dieser Arbeit führte dieser geistreiche Forscher die von ihm untersuchten Salze auf fünf verschiedene Typen zurück, in denen besondere Modificationen der Wolframsäure enthalten sein sollten, und die er, auf gewöhnliche Schreibweise bezogen, in folgender Art bezeichnete:

1. Typus: Wolframsäure, WHO_4.
2. „ Isowolframsäure, W_2HO_7.
3. „ Metawolframsäure, W_3HO_{10}.
4. „ Parawolframsäure, $W_4H_2O_{14}$.
5. „ Polywolframsäure, $W_6H_2O_{21}$.

Die Existenz ähnlicher, wenn auch in anderer Weise dargestellter Modificationen der Wolframsäure kündigte ferner Persoz**) an; nähere Angaben sind aber bisher nicht erschienen.

Die Abweichungen in den Angaben über die Wolframsalze, besonders aber die Behauptungen Laurent's gaben in neuerer Zeit Lotz***) Veranlassung, das Studium dieser Salze ebenfalls wieder aufzunehmen und gelangte derselbe zu dem Resultate, dass den Wolframsalzen eine ähnliche Zusammensetzung zukomme, wie den Molybdänsalzen nach Struve und Svanberg.

Rechnet man zu diesen nicht wenig zahlreichen Abhandlungen, die vorzugsweise auf das Studium der Alkaliverbindungen der Wolframsäure gerichtet sind, noch die neuerdings erschienene Arbeit Riche's†), die in ihren

*) Laurent, *Ann. de Chim. et de Phys. XXI, 54.* — Dies. Journ. XLII, 116.

**) Persoz, *Compt. rend. XXXIV, 135.* — Dies. Journ. LV, 352.

***) Lotz, Ann. d. Chem. u. Pharm. XCI, 49. — Dies. Journ. LXIII, 209.

†) A. Riche, *Ann. de Chim. et de Phys. (3.) L, 5.* — Jahresber. für 1857.

Resultaten ebenfalls wieder von allen früher erzielten erheblich abweicht, so muss es überraschen, dass nicht zwei derselben eine gleiche Deutung zulassen oder sich gegenseitig bestätigen. Die Verwirrung in den Angaben, sowie die Abweichungen in den Analysen sind mitunter so gross, dass es für einzelne Salze schwer hält, sie in den verschiedenen Abhandlungen als identische zu erkennen, und dass man geradezu versucht wird zu vermuthen, die bisher als einfach gehaltene Wolframsäure könne wohl ein Gemenge mehrerer sich ähnlich verhaltender metallischer Säuren sein, wie diess für die Tantalsäuregruppe durch Rose gezeigt wurde; eine Vermuthung, die durch die neuere Bestimmung des Atomgewichts [W = 87] von Riche nur noch mehr bestärkt werden musste. Hat sich nun auch eine solche Vermuthung, wie ich später zeigen werde, als grundlos erwiesen, so bot doch der Gesammteindruck, den das eingehendere Studium der betreffenden Literatur hinterliess, Aufforderung genug, eine neue Untersuchung der Wolframsalze mit Berücksichtigung der verschiedenen aufgestellten Hypothesen zu unternehmen. Zu dem Ende nahm ich Veranlassung zu den vorliegenden Arbeiten, die im Jahre 1855 unter freundlicher Leitung des Herrn Prof. Dr. Werther zu Königsberg in dessen Laboratorium begonnen und seitdem mit geringen Unterbrechungen fortgeführt wurden.

Zunächst stellte ich mir folgende Fragen, durch deren Beantwortung ich den Grund zu ermitteln hoffte, der die bisherigen Angaben so sehr divergiren liess:

1) Sind die bisher benutzten analytischen Bestimmungsmethoden der Wolframsäure und die Trennungsmethoden derselben von den verschiedenen Basen fehlerfrei?

2) Ist die Wolframsäure eine einfacch Säure und nicht etwa ein Gemenge sich sehr ähnlich verhaltender metallischer Säuren?

3) Ist die allgemein angenommene Zusammensetzung der Wolframsäure, nach welcher diese auf 1 Atom Metall 3 Atome Sauerstoff enthält, die richtige?

4) Ist das Atomgewicht des Wolframs genau ermittelt? und

5) Sind die bisher untersuchten Wolframsalze homogen, oder waren oft gemengte Salze Gegenstand der Untersuchung?

Was die Beantwortung dieser Fragen anbelangt, so werde ich im Nachfolgenden den unter 1 und 4 gestellten besondere Abschnitte widmen, da sie eine ausführliche experimentelle Behandlung erforderten, auf die übrigen aber am Schlusse meiner Arbeit näher eingehen. So viel sei jedoch hier schon bemerkt, dass eine Aufklärung der vielfachen Widersprüche, die sich in den Arbeiten über die Wolframverbindungen vorfinden, durch die Lösung dieser Fragen allein nicht erzielt werden konnte. Dagegen glaube ich behaupten zu dürfen, dass meine specielleren Untersuchungen für die einzelnen Salze keine zweifelhafte Deutung zulassen, und dass insbesondere die von mir aufgefundene neue lösliche Modification der Wolframsäure besonders geeignet ist, das mitunter sonderbare Verhalten einiger Wolframsalze erklären und deren genaue Constitution feststellen zu helfen.

Indem ich nun an die Darlegung der gewonnenen Resultate gehe, werde ich zunächst die Methode ausführlich besprechen, welche benutzt wurde, um aus dem Wolframerze ein für die Darstellung aller übrigen Verbindungen erforderliches wolframsaures Natron zu gewinnen.

Ueber die Verarbeitung des Wolframerzes auf wolframsaure Salze.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der nachfolgend beschriebenen Salze wurde Wolframerz von „Zinnwald" verwendet, welches in einer Quantität von 50 Pfund zur Verarbeitung kam.

Um dieses Erz zu zerlegen hat man bisher vorzüglich zwei Methoden in Anwendung gebracht, nämlich: Aufschliessung des gepulverten Erzes durch Schmelzen mit Soda, und Abscheidung der Wolframsäure aus dem Erz durch Kochen mit Salzsäure unter Zusatz kleiner *Mengen* Salpetersäure.

Nachdem ich mich durch einige vorläufige Versuche von dem Werthe jeder dieser Methoden überzeugt hatte, wählte ich die erste, die mir besonders geeignet erschien, um grössere Mengen des Erzes zu verarbeiten, und zwar wurde wie folgt verfahren:

Das von der Gangart gut befreite Erz wurde durch Zerstampfen in einem grösseren gusseisernen Mörser möglichst fein gepulvert, dann gesiebt und mit dem dritten Theile seines Gewichts reiner wasserfreier Soda innig gemengt und geschmolzen. Das Schmelzen geschah in grossen gusseisernen Tiegeln, die mit der Mischung ganz angefüllt und der vollen Hitze eines guten Windofens etwa 1½ bis 2 Stunden lang ausgesetzt wurden. Die Masse sintert und backt anfangs, ohne Schäumen durch entweichende Kohlensäure zu zeigen, zusammen, und der geschmolzene breiige Tiegelinhalt lässt sich nach vollendeter Einwirkung, so lange er noch glühend ist, mittelst eines eisernen Spatels durch Ausscharren leicht auf ein Eisenblech bringen, während er im erkalteten Zustande nur mit grosser Mühe aus dem Tiegel zu entfernen ist. Eine grössere Menge Soda anzuwenden, wie die bisherigen Vorschriften verlangen, fand ich nicht allein nutzlos und die fernere Behandlung erschwerend, sondern auch wegen stattfindenden starken Schäumens und Aufkochens der schmelzenden Masse sehr lästig, wogegen bei Innehaltung obiger Mischungsverhältnisse die Tiegel ganz angefüllt werden können, ohne dass ein Uebersteigen zu befürchten steht.

Die so erhaltene Schmelze wurde hierauf gröblich zerstossen, wiederholt und längere Zeit in einem eisernen Kessel über freiem Feuer mit Wasser ausgekocht und die Lösung jedesmal durch Decantation vom Ungelösten*) getrennt.

*) Dieses Ungelöste, aus unverändertem Wolfram und abgeschiedenen Oxyden des Eisens und Mangans bestehend, wurde zur Entfernung der letzteren mit Salzsäure behandelt und ausgewaschen; der getrocknete Rückstand aber neuerdings mit Soda aufgeschlossen. Der bei dieser zweiten Aufschliessung bleibende Rückstand enthält alle Niobsäure des Minerals und wurde Behufs Gewinnung derselben aufgehoben.

Die vereinigten und filtrirten Lösungen, welche eine stark alkalische Reaction zeigten, jedoch nur wenig überschüssiges kohlensaures Natron enthielten, wurden mässig eingedampft und kochend unter Umrühren so lange mit Salzsäure in kleinen Antheilen versetzt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirte. Die hierbei durch Einwirkung der Salzsäure sich ausscheidenden käsigen Massen von weissem oder grünlich gelbem Wolframsäurehydrat lösen sich beim Umrühren um so rascher wieder auf, je alkalischer die Lösung ist. Die abgesättigte nur noch schwach alkalische Salzlösung wurde vom Feuer entfernt und noch heiss filtrirt; sie lieferte nach dem Erkalten eine reichliche Krystallisation von wolframsaurem Natron, die sich jedoch erst nach einigen Tagen vollendete. Die dunkelgefärbte Mutterlauge gab nach weiterem Eindampfen eine neue Menge derselben Krystalle, und die hierbei resultirende Mutterlauge wurde bei Seite gestellt.

Die erhaltenen Krystalle wurden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und das so gewonnene reine Natronsalz, von welchem ich, beiläufig gesagt, 35 Pfund erhielt, und das ich nach der Formel $\dot{N}a_3\overline{\overline{W}}_7 + 16$ aq. zusammengesetzt fand, bildete den Ausgangspunkt für die Darstellung fast aller übrigen Wolframsalze.

Die reineren Mutterlaugen, von der letzten Umkrystallisation des Salzes, wurden zur Gewinnung der darin vorhandenen Wolframsäure kochendheiss mit einer Lösung von Chlorcalcium versetzt, der Niederschlag von wolframsaurer Kalkerde vollständig ausgewaschen (zuletzt mit Kalkwasser, weil er sonst leicht milchig durchs Filter geht) und schliesslich durch lange anhaltendes Kochen mit einer in grossem Ueberschusse vorhandenen Quantität Salzsäure zersetzt. Den Kalk hierdurch völlig in Lösung zu bringen gelingt nur schwierig, wesshalb die gebildete Chlorcalciumlösung mehrmals abgegossen und durch frische Salzsäure ersetzt werden musste. Schliesslich wurde dann das abgeschiedene gelbe Hydrat der Wolframsäure durch Decantation ausgewaschen, die letzten von aufgeschlemmter Wolframsäure milchigtrüben Waschwasser je-

doch besonders aufgehoben, aus welchen durch Zusatz einer gewissen Quantität Salzsäure die suspendirte Wolframsäure niedergeschlagen werden konnte.

Das Wolframsäurehydrat wurde unter Wasser aufbewahrt und diente zur Darstellung der Ammoniaksalze, sowie namentlich des metawolframsauren Natrons.

Versuche zur Prüfung der Trennungsmethoden der Wolframsäure von Alkalien.

Wie schon oben bemerkt, musste es, bevor an die eigentliche Untersuchung der wolframsauren Salze gegangen wurde, von ganz besonderer Wichtigkeit erscheinen, den Werth der verschiedenen seither benutzten Trennungsmethoden der Wolframsäure von den Basen (insbesondere von den Alkalien) einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen.

Es sind hauptsächlich folgende drei Methoden zu unterscheiden:

1) Aeltere schon von Scheele benutzte Methode; anwendbar bei allen Verbindungen der Wolframsäure. Nach derselben behandelt man das gelöste oder fein gepulverte Salz mit einem Ueberschusse von Salz- oder Salpetersäure, dampft zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit Wasser und trennt das entstandene chlorwasserstoffsaure oder salpetersaure Salz von der ausgeschiedenen Wolframsäure durch Filtration.

2) Methode von Berzelius; nur anwendbar bei löslichen Wolframiaten. Man versetzt das in Wasser gelöste Salz mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, wodurch ein Niederschlag von wolframsaurem Quecksilberoxydul entsteht, der nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen die Wolframsäure hinterlässt, während die abgeschiedene Base aus dem Filtrate bestimmt wird.

3) Methode von Margueritte; nur bei den Alkalisalzen der Wolframsäure zu benutzen. Man vermischt die Salzlösung mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschusse, verdampft auf dem Wasserbade und glüht zuletzt schwach bis zur Verjagung der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure. Der Rückstand hinterlässt alsdann bei der Be-

handlung mit Wasser die Wolframsäure, welche von der entstandenen Lösung des zweifach-schwefelsauren Alkalis durch Filtration zu trennen ist.

Zur Prüfung der Genauigkeit jeder dieser Methoden, die ich in der Folge kurz als die nach Scheele, Berzelius oder Margueritte bezeichnen werde, wurden folgende Versuche angestellt:

3,2160 Grm. sehr reine Wolframsäure, aus einem schön krystallisirten Ammoniaksalze durch Glühen erhalten, wurden mit Hülfe von kaustischer Natronlauge in heissem Wasser gelöst, die Lösung in ein 100 C.C.-Kölbchen gebracht, der grössere Ueberschuss des freien Natrons durch Zusatz von Salpetersäure in der Wärme abgestumpft und das erkaltete Kölbchen schliesslich bis zur Marke mit Wasser angefüllt und gut umgeschüttelt. Je 10 C.C. dieser Lösung enthielten demnach 0,3216 Grm. Wolframsäure. Die directen Bestimmungen lieferten folgende Mengen Wolframsäure:

Angewandte Lösung, C.C.	Analysirt nach d. Methode von:	Gefundene Wolframsäure.	Berechnete Wolframsäure.
10	Scheele.	0,3209	0,3216
20	„	0,6416	0,6432
10	Berzelius.	0,3214	0,3216
10	„	0,3211	—
10	Margueritte.	0,3210	—
20	„	0,6420	0,6432

Ganz ähnliche Resultate wurden bei der Untersuchung des wolframsauren Natrons [$\dot{N}a_2\dddot{W}_7 + 16$ aq.] nach diesen Methoden erzielt; die erhaltenen Zahlenwerthe finden sich weiter unten bei den Analysen dieses Salzes zusammengestellt.

Nachdem mir die Isolirung der Metawolframsäure, die in sehr grosser Reinheit dargestellt werden kann, gelungen war, stellte ich zur Prüfung obiger drei Methoden nochmals einen Versuch an. 40 C.C. einer reinen Lösung von Metawolframsäure (s. d.), entsprechend 1,6176 Grm. wasserfreie Wolframsäure, da 10 C.C. derselben Säurelösung einen Glührückstand von 0,4044 Grm. ergaben, wurden in ein 50 C.C.-Kölbchen gebracht, mit einer unbekannten Menge kaustischer Natronlauge stark übersättigt und das

Kölbchen bis zur Marke angefüllt. Der Darstellung gemäss mussten je 10 C.C. dieser Lösung von wolframsaurem Natron 0,3235 Grm. Wolframsäure enthalten. Gefunden wurden in je 10 C.C.:

nach der Scheele'schen Methode	0,3223	Grm.
„ „ Berzelius'schen „	0,3228	„
„ „ Margueritte'schen „	0,3227	„

Die Versuche beweisen, dass nach jeder der drei Methoden sehr genaue Resultate erzielt werden, so zwar, dass die Berzelius'sche die grösste Schärfe besitzt, während die beiden übrigen einen an sich gleichen aber geringeren Werth zu beanspruchen haben.

Zur Erlangung genauer Resultate mittelst dieser Methoden ist es aber durchaus erforderlich, gewisse Bedingungen zu erfüllen, und zwar:

1) bei der Methode Scheele's: Das gelöste oder gepulverte Salz ist wiederholt mit einer überschüssigen Quantität Salzsäure zu bekandeln, diese jedesmal völlig zu verdampfen bis zur Trockniss des Rückstandes, indem man letzteren einige Zeit in einem Luftbade bei etwa 110 bis 120° C. erhält. Die gebildeten zusammengebackenen Klümpchen sind hierbei jedesmal sorgfältig zu zerkleinern, bevor man mit neuer Salzsäure behandelt; kurz, man verfährt genau wie bei Abscheidung der Kieselsäure aus ihren Lösungen. Die abgeschiedene Wolframsäure wird mittelst Decantation durch ein Filter ausgewaschen und um das milchige Durchlaufen der Säure zu verhindern, bewirkt man das Auswaschen mit Salmiak haltigem oder besser mit Salzsäure haltigem Wasser.

2) Bei der Methode von Berzelius bleibt nur zu erwähnen, dass man nach der Fällung des wolframsauren Quecksilberoxyduls der Flüssigkeit einige Tropfen Ammoniak zuzusetzen hat, bis der weisse Niederschlag von braunschwarzer Farbe erscheint, und dass derselbe auf dem Filter mit Wasser, welchem einige Tropfen salpetersaures Quecksilberoxydul zugefügt wurden, auszuwaschen ist.

3) Bei der Methode Margueritte's. Der Ueberschuss der zur Zersetzung angewandten Schwefelsäure ist

bei möglichst niedrig gehaltener Glühhitze zu verjagen, weil sonst eine partielle Rückbildung des ursprünglichen Wolframsalzes unter Austreibung von Schwefelsäure erfolgt. Das Auswaschen der abgeschiedenen Wolframsäure bewirkt man am besten mit Schwefelsäure haltigem Wasser, indem man wiederholt durch ein Filter decantirt. Zuletzt durchfeuchtet man die Wolframsäure mit wenigen Tropfen Salpetersäure, trocknet und glüht, wobei man das Filtrat für sich einäschert. Die nach diesem Verfahren abgeschiedene Wolframsäure nimmt beim Glühen durch geringe Desoxydation leicht eine grünlichblaue Farbe an, ein Umstand, der aber fast ohne Einfluss auf das Resultat der Wägung ist, und nach meinem Dafürhalten hauptsächlich in dem Aggregatzustande der Säure seinen Grund hat.

Es bleibt nun noch zu bemerken, dass die von der Wolframsäure nach der einen oder anderen Methode getrennte Base nach der Wägung stets auf einen Gehalt an Wolframsäure zu prüfen ist, welchen man am leichtesten daran erkennt, dass in der angesäuerten Lösung der Base metallisches Zink eine Blaufärbung hervorruft. Für die nachfolgenden Analysen wählte ich meist die Methode Margueritte's, auch bisweilen die Scheele's; die Fällungsmethode mit salpetersaurem Quecksilberoxydul dagegen wurde wegen der Giftigkeit der beim Glühen entweichenden Dämpfe nur bei wenigen Analysen angewandt. Die Zersetzung der Wolframsalze nach der Scheele'schen oder Margueritte'schen Methode geschah fast immer in Platingefässen, die dann auch zur Wägung der Wolframsäure dienten.

Allgemeine Eintheilung der wolframsauren Salze.

Zufolge der bis heute gemachten Erfahrungen über die Eigenschaften der Wolframsäure muss diese als in zwei wesentlich von einander unterschiedenen Modificationen auftretend angenommen werden, und zwar als:

eine in Wasser unlösliche Wolframsäure (gewöhnliche Wolframsäure), und

eine in Wasser lösliche Wolframsäure (Metawolframsäure).

Hiernach hat man nun auch zwei besondere Gruppen von Salzen, nämlich:

I. Wolframsaure Salze, die unlösliche Modification enthaltend, und

II. Metawolframsaure Salze, die lösliche Modification enthaltend.

Dieser Eintheilung gemäss werde ich die von mir dargestellten und untersuchten Salze näher beschreiben.

I. Wolframsaure Salze.

Die zu dieser Gruppe gehörigen, seit längerer Zeit bekannten, wiederholt untersuchten und beschriebenen wolframsauren Salze sind zum Theil in Wasser löslich (resp. schwerlöslich) zum Theil darin unlöslich. Zu den löslichen oder schwerlöslichen zählen nur die mit alkalischer Basis, während die durch doppelte Zersetzung darstellbaren Salze der Erden und Metalloxyde unlösliche amorphe oder krystallische Niederschläge bilden.

Die löslichen Alkalisalze reagiren je nach der Quantität vorhandener Basis entweder alkalisch oder neutral und werden bekanntlich auf nassem oder trocknem Wege durch Behandeln der ätzenden oder kohlensauren Alkalien mit Wolframsäure, Wolframsäurehydrat oder auch direct aus gepulvertem Wolframerz dargestellt. Es ist ein charakteristisches Merkmal für die Salze dieser Gruppe, dass sie sämmtlich durch Behandeln mit einer stärkeren mineralischen (Phosphorsäure ausgenommen) oder organischen Säure unter Abscheidung eines gelben pulverigen oder weissen käsigen Wolframsäurehydrats, je nachdem man in der Wärme oder Kälte operirt, zerlegt werden.

In Betreff der chemischen Constitution dieser Salze sind die Angaben sehr von einander abweichend. Nach Berzelius, Anthon, Margueritte u. A. m., sowie nach den neuerdings von Richo gemachten Angaben würde man einfach-(alkalisch-reagirende) und zweifach-(neutral-reagirende) wolframsaure Salze zu unterscheiden haben, während nach Laurent innerhalb dieser Gruppe mehrere besondere Wolframsäuremodificationen, die com-

plicirt zusammengesetzte Salze liefern, vorauszusetzen sind. Lotz betrachtet diese Salze als ähnlich zusammengesetzt mit den von Svanberg und Struve beschriebenen Molybdänsäuresalzen; von den löslichen Alkalisalzen untersuchte er jedoch nur die Ammoniakverbindung.

Was nun die Resultate meiner Untersuchungen anbetrifft, so glaube ich als unzweifelhaft behaupten zu dürfen, dass die früher als zweifach-saure Salze bezeichneten Verbindungen die allgemeine Formel:

$$\dot{R}_2\ddot{W}_7 + x\ aq.$$

besitzen, welche vielleicht richtiger durch

$$\dot{R}_2\ddot{W}_3 + \dot{R}\ddot{W}_4 + x\ aq.$$

wiederzugeben ist.

Die von mir untersuchten Salze sind:

1) Natronsalze.

a) *Wolframsaures Natron*, $\dot{N}a_2\ddot{W}_7 + 16$ aq.

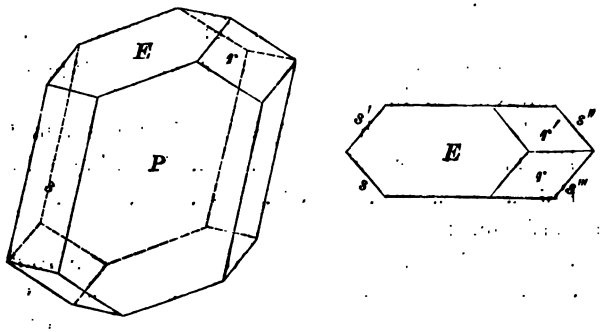
Dieses Salz, welches, wie schon bemerkt, zweckmässig als Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen und insbesondere auch der metawolframsauren benutzt wird und dessen Gewinnung aus dem Wolframerze im Vorhergehenden gezeigt wurde, ist nach 3 bis 4maligem Umkrystallisiren völlig rein. (Eine grössere Quantität des Salzes, welche durch fractionirte Krystallisation in 16 verschiedene Anschüsse zerlegt wurde, lieferte den Beweis für die Reinheit und Homogenität desselben, da die erhaltenen einzelnen Partien bei der Analyse eine durchaus gleiche Zusammensetzung zeigten.)

Das Salz bildet schöne grosse emailweissglänzende Krystalle, die am schönsten durch allmähliche Verdunstung ihrer concentrirten Lösung bei gewöhnlicher Lufttemperatur erhalten werden. Diese Krystalle gehören dem monoklinoëdrischen Systeme an, besitzen die nebengezeichnete Form (Fig. 1) und lieferten im Mittel von 10 Messungen*) an verschiedenen Krystallen folgende Winkelwerthe:

*) Das hierzu benutzte Goniometer gestattete eine Ablesung bis auf 2 Minuten.

$E : P = 92^0\ 45'$.		$s : s' = 130^0\ 50'$.	
$E : s = 117^0\ 46'$.		$r : r' = 105^0\ 12'$.	
$E : s' = 117^0\ 30'$.		$r : s''' = 129^0\ 39'$.	
$E : r = 112^0\ 42'$.		$r' : s'' = 132^0\ 22'$.	
$E : r' = 109^0\ 30'$.		$P : r' = 117^0\ 20'$.	

Fig. 1.



Die Fläche r, sowie die derselben gegenüberliegende untere Fläche, zeigen starke Streifung, wesshalb die an denselben gemachten Messungen nur als annähernde betrachtet werden dürfen.

Das Salz ist an gewöhnlicher Luft beständig, verwittert aber an trockner; über Schwefelsäure stehend verlor es nach acht Tagen $\frac{2}{3}$ (oder 9 p.C.) seines gesammten Krystallwassers. Lange Zeit bei 100° C. getrocknet verliert es ungefähr 11 p.C. oder 12 Atome Wasser. Durch anhaltendes Erhitzen im Luftbade bei etwa 300° C. lässt es sich fast vollkommen entwässern und ist dann immer noch im Wasser leicht löslich. Glüht man es aber, so schmilzt es zu einer in der Hitze gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer emailweissen krystallinisch-strahligen Masse erstarrt, die nur noch zum Theil von Wasser gelöst wird. Das für sich neutral reagirende Salz hat hierbei eine tiefgehende Veränderung erlitten, darstellbar durch die Gleichung:

$$\dot{Na}_2\dddot{W}_7 = \dot{Na}_2\dddot{W}_3 + \dot{Na}\dddot{W}_4,$$

d. h. es zerlegt sich beim Schmelzen in zwei neue durch Wasser trennbare Verbindungen, nämlich in ein lösliches alkalisch reagirendes Salz ($\dot{Na}_2\dddot{W}_3$) und in ein unlösliches blättrig oder schuppig krystallisirendes wasserfreies Salz

($\dot{N}a\dddot{W}_4$), deren Analysen unter c und d (w. unten) gegeben sind. Diese Spaltung des Salzes documentirt sich auch noch durch die Art und Weise wie das geschmolzene Salz erstarrt. Lässt man nämlich die Erkaltung des geschmolzenen Salzes bei allmählich verminderter Hitze langsam vor sich gehen, so bilden sich zunächst lange dünne Nadeln in der Flüssigkeit, während der dazwischen verbleibende flüssige Theil erst viel später zu schuppen- oder plattenförmigen Tafeln erstarrt.

Das Salz ist ziemlich leicht löslich in Wasser und zwar lösen: 100 Th. Wasser bei 100° C. 414,73 Th. krystall. Salz,
100 „ „ „ 0° „ 45,04 „ „ „
oder es erfordert:
1 Th. Salz zu seiner Lösung 0,24 Th. Wasser von 100° C. u.
1 „ „ „ „ „ 2,22 „ „ „ 0° „

Das spec. Gew. der bei 0° C. gesättigten Lösung wurde zu 1,3159 für 0° gefunden.

Das spec. Gew. des krystallisirten Salzes bestimmte ich in Benzin*) zu 3,9869 bei 14° C.; das des durch Glühen geschmolzenen wasserfreien zu 5,4983 bei derselben Temp.

Zu den Resultaten, die das Salz bei den Analysen lieferte, übergehend, werde ich aus der grossen Zahl derer, die ich nach den verschiedensten Methoden mit völlig gleichen Erfolgen anstellte, nur einige wenige herausgreifen; wobei ich bemerke, dass die unter α aufgeführten Analysen in der Absicht unternommen wurden, um die Genauigkeit der oben erwähnten drei Untersuchungsmethoden festzustellen. Zu den Analysen wurden nur an gewöhnlicher Luft getrocknete Salze, die durch acht- bis fünfzehnmalige Krystallisation gereinigt waren, verwendet.

α) 9,7720 Grm. des Natronsalzes wurden in Wasser gelöst und die Lösung genau auf 100 C.C. verdünnt; je 10 C.C. entsprechen demnach 0,9772 Grm. Salz.

20 C.C. dieser Lösung (= 1,9544 Grm. Salz) hinterliessen nach dem Abdampfen und Glühen einen Rückstand von 1,6802 Grm., woraus sich der Wassergehalt des Salzes 0,2742 Grm. oder 14,030 p.C. berechnet.

*) Nach der von Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 59 und dies. Journ. LXXV, 380) gegebenen Methode.

10 C.C. der Lösung lieferten nach der Scheele'schen Methode 0,7556 Grm. oder 77,323 p.C. Wolframsäure, und im Filtrate 0,1595 Grm. Chlornatrium, entsprechend 0,084522 Grm., d. i. 8,649 p.C. Natron.

10 C.C. nach der Berzelius'schen Methode behandelt gaben 0,7557 Grm. oder 77,333 p.C. $\ddot{W}$ und 0,1936 Grm. schwefelsaures Natron, welche entsprechend sind mit 0,08453 Grm. oder 8,650 p.C. Natron.

10 C.C. lieferten nach der Methode von Margueritte 0,7552 Grm. $\ddot{W}$ und 0,1924 Grm. $N\ddot{a}S$. Hieraus berechnen sich 77,282 p.C. $\ddot{W}$ und 8,596 p.C. Natron.

β) 2,4357 Grm. gaben 1,8857 Grm. = 77,419 p.C. $\ddot{W}$ und 0,2400 Grm. Chlornatrium, d. h. 8,604 p.C. Natron (Scheele's Methode).

3,7934 ergaben einen Wassergehalt von 0,5338 Grm. oder 14,072 p.C.

1,6703 ergaben einen Wassergehalt von 0,2345 Grm. oder 14,039 p.C.

γ) 1,7210 Grm. Salz lieferten nach der Berzelius'schen Methode 1,3312 Grm. = 77,351 p.C. Wolframsäure und 0,3402 Grm. schwefelsaures Natron oder 8,631 p.C. Natron.

1,9900 Grm. desselben Salzes verloren beim Trocknen und Glühen 0,2790 Grm. = 14,020 p.C. Wasser.

δ) 1,5968 Grm. Salz lieferten nach der Methode von Margueritte 1,2334 Grm. oder 77,242 p.C. Wolframsäure und 0,3020 Grm. schwefelsaures Natron, entsprechend 8,258 p.C. Natron.

3,3208 Grm. Salz ergaben einen Glühverlust von 0,4657 Grm. = 14,024 p.C.

2,7054 Grm. Salz ergaben einen Glühverlust von 0,3794 Grm. = 14,024 p.C.

2,5489 Grm. Salz ergaben einen Glühverlust von 0,3586 Grm. = 14,068 p.C.

1,5792 Grm. Salz verloren anhaltend bei 100° C. getrocknet 0,1829 Grm. (11,582 p.C.), hierauf bei 150° getrocknet noch 0,0127 Grm. (0,804 p.C.) und schliesslich beim Glühen abermals 0,0262 Grm. (1,659 p.C.) Wasser, im Ganzen also 0,2218 Grm. (14,045 p.C.).

Schliesslich mag noch eine Analyse hier Platz finden, die ich nach einer besonderen Methode anstellte.

ε) **2,3300** Grm. Salz mit einer schwach sauren Lösung von schwefelsaurem Chinin versetzt gaben einen voluminösen flockigen Niederschlag von wolframsaurem Chinin, und das Filtrat hiervon lieferte nach dem Zerstören des überschüssig zugesetzten Chinin (durch Glühen) **0,4621** Grm. wolframsäurefreies schwefelsaures Natron, woraus sich 8,659 p.C. Natron berechnen *).

Die gefundene Zusammensetzung des Salzes in **100** Theilen ist demnach:

	α.			β.			γ.	δ.				ε.	Mittel.
Wolframsäure	77,323	77,333	77,282	77,419	—	—	77,351	77,242	—	—	—	—	77,325
Natron**)	8,649	8,650	8,596	8,604	—	—	8,631	(8,258)	—	—	—	8,659	8,632
Wasser	14,030	14,030	14,030	—	14,072	14,039	14,020	14,024	14,024	14,068	14,045	—	14,040
	100,002	100,013	99,908										99,997

*) Die Methode ist nicht empfehlenswerth, da der Niederschlag von wolframsaurem Chinin, keineswegs, wie ich hoffte, beim Glühen unter Luftzutritt reine Wolframsäure, sondern nur ein tief blau gefärbtes Wolframoxyd hinterliess, welches auch beim Behandeln mit Salpetersäure nicht oxydirt werden konnte.

**) Ich habe mich wiederholt davon überzeugt, dass das analysirte Salz kein Kali enthielt, indem ich die Reinheit des bei den Analysen erhaltenen Chlornatriums und schwefelsauren Natrons durch eine Chlor- resp. Schwefelsäurebestimmung nachwies.

Die gefundenen Zahlen stimmen mit den aus der Formel des Salzes berechneten ziemlich gut überein, bis auf den Wassergehalt, der constant zu hoch gefunden wurde. Die oben gegebene Formel $\dot{Na}_2\ddot{W}_7 + 16$ aq. verlangt nämlich:

		Berechnet.		Gefunden.
Wolframsäure	7 At.	812	77,407	77,325
Natron	3 „	93	8,866	8,632
Wasser	16 „	144	13,727	14,040
		1049	100,000	

Mit Bezug auf den gefundenen Wassergehalt giebt zwar die Formel $\dot{Na}_2\ddot{W}_7 + 16\frac{1}{2}$ aq., welche 14,096 p.C. Wasser verlangt, eine bessere Uebereinstimmung, dann ist aber die Differenz zwischen dem gefundenen (77,325) und berechneten (77,076) Gehalte an Wolframsäure in demselben Grade grösser geworden.

Laurent, der das Salz ebenfalls untersuchte und zu seinen Parawolframiaten zählte, giebt demselben die complicirte Formel $\dot{Na}_5\ddot{W}_{12} + 28$ aq. (oder $W_4O_{14}N\frac{1}{2}^{0}H\frac{3}{2} + 9$ aq. nach seiner Schreibweise), welche in der That überraschend genau mit meinen Analysen übereinstimmt, denn:

		Berechnet.	Gefunden.
5 At. $\dot{Na}$	= 155	8,616	8,632
12 „ $\ddot{W}$	= 1392	77,376	77,325
28 „ aq.	= 252	14,008	14,040
	1799	100,000	

Trotz dieser grossen Uebereinstimmung kann ich mich nicht entschliessen Laurent's Formel zu adoptiren, um so weniger, da die Analysen der übrigen Salze dieser Gruppe ($\dot{K}$-, $\dot{NH_4}$- und $\dot{Li}$-Salz) sich ebenfalls sehr gut der allgemeinen Formel $\dot{R}_2\ddot{W}_7 + x$ aq. anpassen lassen. Der Ueberschuss des Wassergehaltes rührt augenscheinlich davon her, dass die Temperatur, bei welcher das Natronsalz auskrystallisirt, einen gewissen Einfluss auf den Wassergehalt desselben ausübt. Lässt man nämlich das Salz aus seiner Lösung bei etwas über 30° C. auskrystallisiren, so findet man bei übrigens gleicher Krystallform stets einen etwas kleineren Wassergehalt, der nun der Formel

$\dot{Na}_3\dddot{W}_7 + 16$ aq. genau entspricht. Diess zeigen die Analysen:

α) 1,8565 Grm. eines über 30° C. krystallisirten Salzes verloren nach dem Trocknen und Glühen 0,2251 Grm. = 13,741 p.C. Wasser.

β) 1,5628 Grm. eines Salzes von anderer Bereitung lieferten ebenso 0,2132 Grm. = 13,642 p.C. Wasser.

γ) 1,9140 Grm. desselben Salzes nach Margueritte's Methode zerlegt lieferten 1,4871 Grm. Wolframsäure und 0,3776 Grm. schwefelsaures Natron. Daraus berechnen sich 77,696 p.C. $\dddot{W}$ und 8,614 p.C. Natron.

	Theorie.	Gefunden.		
		α.	β.	γ.
Natron	8,866	—	—	8,614
Wolframsäure	77,407	—	—	77,696
Wasser	13,727	13,741	13,642	—
	100,000			

Es hat demnach den Anschein, als wenn das in der Kälte krystallisirte Salz eine geringe Wassermenge (0,25 p.C.) mechanisch einzuschliessen vermöge, eine Erscheinung, die bekanntlich auch bei vielen anderen Salzen auftritt.

b) *Wolframsaures Natron*, $\dot{Na}_3\dddot{W}_7 + 14$ aq. (bei 100° C. krystallisirt.)

Bringt man eine gesättigte Lösung des vorigen Salzes durch Verdampfung auf dem Wasserbade bei einer zwischen 80 und 100° C. liegenden Temperatur zur Krystallisation, so erhält man ein Salz mit geringerem Wassergehalte und von anderer Krystallform, das aber in dem übrigen Verhalten mit dem vorigen übereinstimmt.

Es wurde nur der Wassergehalt des Salzes durch Trocknen und Glühen bestimmt, wobei folgende Resultate erzielt wurden.

1,4483 Grm. verloren 0,1754 Grm. oder 12,111 p.C. Wasser.

1,3280 Grm. verloren 0,1600 Grm. oder 12,046 p.C. Wasser.

Die Formel $\dot{Na}_3\dddot{W}_7 + 14$ aq. verlangt 12,221 p.C. Wasser.

c) *Natronsalz*, $\dot{N}a\ddot{\ddot{W}}_4$.

Wie schon früher bemerkt, zerlegt sich das Natronsalz $\dot{N}a_2\ddot{\ddot{W}}_7$ beim Glühen in zwei andere Salze $\dot{N}a_2\ddot{\ddot{W}}_3$ und $\dot{N}a\ddot{\ddot{W}}_4$. Letzteres erhält man in dünnen perlmutterglänzenden Schüppchen, wenn man das geschmolzene Salzgemenge gröblich pulvert, wiederholt mit Wasser längere Zeit in der Wärme behandelt und das Ungelöste schliesslich abfiltrirt und auswäscht. Dieses Salz ist vollkommen in Wasser unlöslich, wasserfrei und in mässiger Hitze unschmelzbar. In sehr starker Hitze sintert es zu einer halbgeschmolzenen Masse zusammen, und indem sich ein in rechtwinkligen Blättchen oder Würfeln krystallisirter tiefblaugrün gefärbter Körper (wolframsaures Wolframoxyd?) ausscheidet, findet in Folge dieser partiellen Desoxydation ein geringer Gewichtsverlust (gef. 0,08 p.C.) statt.

Bei der Analyse dieser Verbindung wurden folgende Resultate erhalten:

0,9704 Grm. nach der Scheele'schen Methode behandelt gaben 0,9048 Grm. oder 93,240 p.C. Wolframsäure.

1,3854 Grm. von einer anderen Bereitung gaben nach der Methode Margueritte's 1,3017 Grm. Wolframsäure und 0,1952 Grm. schwefelsaures Natron, woraus sich bezüglich 93,958 p.C. $\ddot{\ddot{W}}$ und 6,152 p.C. Natron berechnen.

	Berechnet.		Gefunden.	
$\dot{N}a$ =	31	6,263	—	6,152
$4\ddot{\ddot{W}}$ =	464	93,737	93,240	93,958
	495	100,000		100,110

d) *Natronsalz*, $\dot{N}a_2\ddot{\ddot{W}}_3 + 7$ aq.?

Verdunstet man das bei der Darstellung des vorigen Salzes erhaltene Filtrat, so krystallisirt zunächst eine gewisse Menge des ursprünglich angewandten Natronsalzes ($\dot{N}a_2\ddot{\ddot{W}}_7 + 16$ aq.) (hervorgegangen durch allmähliche Wiedervereinigung der Spaltungsproducte beim Kochen: $\dot{N}a_2\ddot{\ddot{W}}_3 + \dot{N}a\ddot{\ddot{W}}_4 = \dot{N}a_2\ddot{\ddot{W}}_7$) heraus, und die davon getrennte Lauge giebt beim weiteren Verdampfen ein stark efflorescirendes Salz in unansehnlichen blumenkohlartigen Massen.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser; die Auflösung besitzt eine stark alkalische Reaction. Es schmilzt schon in schwacher Glühhitze und erstarrt zu einer nur wenig krystallinischen Masse von porcellanartigem Ansehen. Da das Salz nur sehr unvollkommen zu reinigen ist, so wurden bei der Analyse Zahlen erhalten, die nur annähend der obigen Formel entsprechen. Es lieferten nämlich:

1,1924 Grm. beim Glühen einen Gewichtsverlust von 0,1556 Grm. = 13,049 p.C. Wasser.

0,8507 Grm. nach der Margueritte'schen Methode behandelt gaben 0,6052 Grm. oder 71,142 p.C. Wolframsäure.

Die Formel $\dot{N}a_2\ddot{W}_3 + 7$ aq. verlangt:

		Berechnet.		Gefunden.	
$2\dot{N}a$	= 62	13,108	—	—	
$3\ddot{W}$	= 348	73,573	—	71,142	
7 aq.	= 63	13,319	13,049	—	
	473	100,000			

2) Kalisalz, $\dot{K}_3\ddot{W}_7 + 6$ aq.

Wird eine kochende Lösung von kohlensaurem Kali mit einer überschüssigen Menge von Wolframsäurehydrat, welches man in kleinen Quantitäten einträgt, behandelt, so resultirt nach Austreibung der Kohlensäure eine Flüssigkeit, die nach dem Filtriren sehr bald ein zart krystallisirtes irisirendes Salz abscheidet, welches noch mehrere Tage hindurch an Menge zunimmt. Die Mutterlauge hiervon enthält, wenn Wolframsäurehydrat in einigem Ueberschusse angewandt wurde, metawolframsaures Kali (s. w. unten).

Das Salz lässt sich nur schwierig umkrystallisiren, da es beim Eintragen in kochendes Wasser so heftiges explosionartiges Stossen verursacht, dass die Flüssigkeit fusshoch in die Höhe geschleudert wird. Unter dem Mikroskop betrachtet erscheint das Salz als durchsichtige, geschobene, rhombische Tafeln; im lufttrocknen Zustande besitzt es Seidenglanz. Es ist schwerer schmelzbar als das correspondirende Natronsalz und sehr schwer löslich

in Wasser, in dem übrigen Verhalten aber dem genannten Natronsalze völlig entsprechend.

Beim Vermischen heisser gesättigter Lösungen von Kalisalpeter und wolframsaurem Natron ($\dot{N}a_3\ddot{W}_7 + 16$ aq.) scheidet sich dem Anscheine nach ganz dasselbe Salz aus, was ich jedoch durch eine Analyse nicht näher festgestellt habe.

Die Verbindung ist offenbar identisch mit dem parawolframsauren Kali Laurent's, wofür derselbe die Formel $W_4O_{14}K_5H_3 + 3$ aq. (d. i. $\dot{K}_5\ddot{W}_{12} + 10$ aq.) gegeben hat, ohne jedoch die Eigenschaften näher anzugeben.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

1,3516 Grm. gaben beim Glühen einen Verlust von 0,0744 Grm. oder 5,505 p.C. Wasser.

1,7002 Grm. lieferten nach der Scheele'schen Methode behandelt 1,3742 Wolframsäure und 0,3626 Grm. Chlorkalium, woraus sich 80,826 p.C. Wolframsäure und 13,465 p.C. Kali berechnen.

Obige Formel verlangt:

	Berechnet.		Gefunden.		Berechnung nach Laurent's Formel.
$3\dot{K}$	= 141,3	14,028	—	13,465	13,712
$7\ddot{W}$	= 812,0	80,612	—	80,826	81,048
6 aq.	= 54,0	5,360	5,505	—	5,240
	1007,3	100,000			100,000

3) Ammoniaksalze.

Die beiden Ammoniaksalze:

$\dot{Am}_3\ddot{W}_7 + 6$ aq. (in der Kälte krystallisirt) und

$\dot{Am}_3\ddot{W}_7 + 3$ aq. (auf dem Wasserbade krystallisirt),

denen Laurent bezüglich die Formeln:

$W_4O_{14}Am_5H_3 + 3H_2O$ (d. i. $\dot{Am}_5\ddot{W}_{12} + 10$ aq.), und

$W_4O_{14}Am_5H_3 + H_2O$ (d. i. $\dot{Am}_5\ddot{W}_{12} + 4$ aq.)

ertheilte, habe ich wiederholt untersucht und dabei dieselben Resultate erhalten, die Lotz aus seinen Analysen ableitete. Für das erstere Salz erhielt ich folgende Werthe:

2,8373 Grm. hinterliessen nach dem Trocknen und Glühen 2,4446 Grm. = 86,155 p.C. $\ddot{W}$.

2,4880 Grm. hinterliessen nach dem Trocknen und Glühen 2,1367 Grm. = 85,880 p.C. $\ddot{W}$.

1,8467 Grm. hinterliessen nach dem Trocknen und Glühen 1,5857 Grm. = 85,867 p.C. $\ddot{W}$.

2,4719 Grm. hinterliessen nach dem Trocknen und Glühen 2,1210 Grm. = 85,804 p.C. $\ddot{W}$.

2,5380 Grm. mit kaustischer Natronlauge vorsichtig destillirt, und das entweichende Ammoniak in titrirter Normal-Schwefelsäure aufgefangen, sättigten 7,95 C.C. derselben, entsprechend 0,2067 Grm. oder 8,144 p.C. Åm.

3,1045 Grm. ebenso behandelt neutralisirten 9,7 C.C, d. i. 0,2522 Grm. oder 8,124 p.C. Ammoniumoxyd.

Die Zusammensetzung des Salzes ist demnach:

	Berechnung nach obiger Formel.		Gefunden im Mittel.	Lotz fand.	Berechnung nach Laurent's Form.
3Åm =	78	8,263	8,134	8,10	8,065
7$\ddot{W}$ =	812	86,016	85,927	85,93	86,352
6 aq. =	54	5,721	5,939	5,97	5,583
	944	100,000	100,000	100,00	100,000

Mit dem in der Wärme krystallisirten Salze habe ich nur zwei Versuche angestellt.

1,9735 Grm. hinterliessen nach vorsichtigem Trocknen und Glühen 1,7466 Grm. oder 88,502 p.C. Wolframsäure.

2,2250 Grm. ebenso behandelt gaben 1,9695 Grm. = 88,517 p.C.

Die Zusammensetzung des Salzes ist also:

	Nach d. Formel: $Åm_3\ddot{W}_7+3$ aq.		Gefunden.		Lotz fand.	Laurent's Formel verl.:
3Åm =	78	8,506	—	—	8,33	8,344
7$\ddot{W}$ =	812	88,550	88,502	88,517	88,53	89,345
3 aq. =	27	2,944	—	—	3,14	2,311
	917	100,000				100,000

Was die Eigenschaften beider Ammoniakverbindungen anbetrifft, so habe ich den von früher her bekannten keine wesentlich neuen hinzuzufügen.

4) Lithionsalz, $\dot{Li}_3\ddot{\ddot{W}}_7 + 19$ aq.

Man erhält das Salz durch Behandeln des kohlensauren Lithions mit Wolframsäurehydrat; wendet man jedoch zu viel des letzteren an, so erhält man nur sauer reagirendes metawolframsaures Salz, welches bei der Verdunstung zu einem unkrystallisirbaren Syrup eintrocknet. In diesem Falle muss dann wieder so lange kohlensaures Lithion zugesetzt und gekocht werden, bis die Salzlösung neutrale Reaction zeigt. Schliesslich verdunstet man in der Kälte über Schwefelsäure, wobei das Salz in grossen und sehr schönen Krystallen anschiesst.

Es ist unstreitig das bestkrystallisirte und löslichste Salz dieser Gruppe; es stellt geschobene rhombische Tafeln und Prismen dar, die völlig luftbeständig sind. Es schmilzt schwierig und erst in sehr hoher Hitze und erstarrt bei der Erkaltung zu einer nur wenig krystallinischen porcellanartig weissen Masse.

Analyse.

1,3578 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen und Glühen 0,2294 Grm. oder 16,895 p.C. Wasser.

1,1275 Grm. gaben, nach der Scheele'schen Methode zersetzt, 0,8867 Grm. = 78,643 p.C. Wolframsäure, die Lithionbestimmung ging verloren.

Aus diesen Zahlen leitet sich die oben gegebene Formel ab, welche verlangt:

		Berechnung.	Gefunden.	
$3\dot{Li}$	= 45	4,377	—	—
$7\ddot{\ddot{W}}$	= 812	78,989	—	78,643
19 aq.	= 171	16,634	16,895	—
	1028	100,000		

5) Barytsalze.

Fällt man die Lösung des wolframsauren Natrons oder eines anderen Salzes dieser Gruppe mit Chlorbaryum so erhält man einen Niederschlag, der unter dem Mikroskop betrachtet als aus zwei verschieden krystallisirten Verbindungen bestehend erscheint. Ein Gleiches ist der Fall bei fast allen anderen Niederschlägen, die aus der

Fällung irgend eines Erd- oder Metallsalzes mit den wolframsauren Salzen dieser Gruppe hervorgehen, wesshalb ich es als zwecklos unterlassen habe, derartige Salzgemenge der Analyse zu unterwerfen. Es gelingt jedoch in anderer Weise bestimmte und gleichartige Barytsalze (wohl auch Kalk- und Strontiansalze) herzustellen. Versetzt man nämlich eine mässig verdünnte, kochendheisse Lösung des wolframsauren Natrons ($\dot{N}a_2\ddot{W}_7 + 16$ aq.) tropfenweise mit Barytwasser, so entsteht da wo die Tropfen einfallen ein flockiger Niederschlag, der sich aber beim Umschütteln rasch wieder auflöst. Man kann in dieser Weise eine ziemlich bedeutende Menge Barytwasser eintröpfeln, ehe ein bleibender Niederschlag erscheint. Setzt man nur so lange Barytwasser zu, als der Niederschlag sich noch auflöst, und lässt etwas erkalten, so beginnt plötzliche Ausscheidung eines sich schnell absetzenden krystallinischen Pulvers, welches unter dem Mikroskope langgestreckte, dünne, geschobene Tafeln (Fig. 2) darstellt, welche oft in ihrer Mitte sich kreuzend, zu sternförmigen Gruppen mit einander verbunden sind. Diese Verbindung ist ein Doppelsalz aus wolframsaurem Natron mit wolframsaurer Baryterde, deren Formel unter a weiter unten gegeben ist.

Fig. 2.

Fig. 3.

Versetzt man nach vollendeter Ausscheidung dieses Doppelsalzes die abgegossene Mutterlauge neuerdings mit Barytwasser, so entsteht nunmehr ein bleibender Niederschlag, um jedoch einer möglichen Verunreinigung dieser letzteren Barytverbindung durch das vorhergehende Doppelsalz vorzubeugen, entfernt man die ersten Antheile des

Niederschlags durch Filtration und versetzt das Filtrat mit Barytwasser im Ueberschusse. Der entstehende Niederschlag hat zuerst eine flockige sehr voluminöse Beschaffenheit und füllt das ganze Gefäss an. Er nimmt jedoch sehr rasch krystallinische Form an, senkt sich als schweres Pulver zu Boden und kann dann leicht durch Decantation mit kohlensäurefreiem Wasser ausgewaschen werden. Dieser Niederschlag ist (natronfreie) wolframsaure Baryterde, von einer sehr charakteristischen Gestalt (Fig. 3). Bei schwacher Vergrösserung erblickt man nämlich langgestreckte spiessförmige Krystalle, die sich bei stärkerer Vergrösserung als ein symmetrisch geordnetes Aggregat kleiner aneinandergereihter Oktaëder zu erkennen geben. Dasselbe Salz erhält man und zwar von sehr reiner Beschaffenheit, wenn man die Auflösung der metawolframsauren Baryterde (s. d.) oder die Metawolframsäure selbst mit Barytwasser versetzt.

Bei der Analyse dieser beiden Barytverbindungen wurden folgende Resultate erhalten:

a) *Wolframsaure Baryterde-Natron.*

1,6123 Grm. zeigten beim Glühen einen Gewichtsverlust von **0,1935** Grm., woraus sich der Wassergehalt des Salzes zu **12,00** p.C. berechnet.

2,0356 Grm. nach der Scheele'schen Methode behandelt gaben **1,5337** Grm. = **75,34** p.C. Wolframsäure und das Filtrat lieferte **0,2479** Grm. schwefelsaure Baryterde und **0,2171** Grm. schwefelsaures Natron, woraus sich bezüglich **7,99** p.C. Baryterde und **4,66** p.C. Natron berechnen.

Diese Zahlen führen zu der Formel $(\dot{N}a_2\dot{B}a)\dddot{W}_7 + 14$ aq.

	Berechnet.		Gefunden.
2NaO =	62,0	5,76	4,66
BaO =	76,6	7,12	7,99
$7WO_3$ =	812,0	75,42	75,34
14 aq. =	126,0	11,70	12,00
$(2\dot{N}a,\dot{B}a)\dddot{W}_7+14$ aq. =	1076,6	100,00	99,99

Das Salz ist also zu betrachten als wolframsaures Natron, in welchem ein Drittel des Natrons durch Baryterde ersetzt ist.

b) *Wolframsaure Baryterde*, $\dot{Ba}\dddot{W} + \frac{1}{2}$ aq.

α) 0,7130 Grm. eines Salzes (welches aus dem Natronsalz bereitet war und wahrscheinlich eine kleine Menge kohlensaure Baryterde enthielt) verloren beim Trocknen und Glühen 0,0175 Grm. oder 2,45 p.C. Wasser. Der Rückstand von dieser Bestimmung lieferte nach der Zersetzung mit Salzsäure 0,4025 Grm. = 56,45 p.C. Wolframsäure und 0,4439 Grm. schwefelsauren Baryt, woraus sich 40,90 p.C. Baryterde berechnen.

1,7687 Grm. desselben Salzes verloren 0,0432 Grm. oder 2,44 p.C. Wasser; der mit Salpetersäure zerlegte Rückstand lieferte 1,0037 Grm. Wolframsäure und 1,1017 Grm. schwefelsaure Baryterde, entsprechend 56,75 p.C. Wolframsäure und 40,92 p.C. Baryterde.

β) 0,8241 Grm. eines sorgfältig bereiteten Salzes, welches aus sehr reiner metawolframsaurer Baryterde durch Fällen mit Barythydrat erhalten war, verloren beim Trocknen und Glühen 0,0187 Grm. oder 2,27 p.C. Wasser.

1,4263 Grm. desselben Salzes verloren ebenso 0,0306 Grm. oder 2,15 p.C. Wasser.

1,5514 Grm. desselben Salzes, in fein zerriebenem Zustande mit Salpetersäure zerlegt, gaben 0,9097 Grm. Wolframsäure und 0,9255 Grm. schwefelsaure Baryterde, entsprechend 58,65 p.C. Wolframsäure und 39,19 p.C. Baryterde.

Vorstehende Analysen führen zu der Formel:

$$\dot{Ba}\dddot{W} + \tfrac{1}{2}\text{ aq. oder } 2\dot{Ba}\dddot{W} + \text{aq.},$$

welche verlangt:

	Berechnet.		α.		β.		
Ba	= 76,6	38,864	40,90	40,92	—	—	39,19
$\dddot{W}$	= 116,0	58,853	56,45	56,75	—	—	58,64
$\frac{1}{2}$ aq.	= 4,5	2,283	2,45	2,44	2,27	2,15	—
$\dot{Ba}\dddot{W} + \frac{1}{2}$ aq.	= 197,1	100,000					

II. Metawolframsaure Salze.

Salze der in Wasser löslichen Wolframsäure.

Zu den Salzen dieser Gruppe gehört zur Zeit nur eine von Margueritte entdeckte in schönen Oktaëdern krystallisirte Ammoniakverbindung, in welcher zuerst von Laurent eine besondere Modification der Wolframsäure, die er „Metawolframsäure" nannte, angenommen wurde. Die übrigen Salze dieser Säure sind noch nicht dargestellt worden; auch gelang es bisher nicht, den Beweis für die Existenz der Metawolframsäure durch Isolirung derselben zu führen.

Die metawolframsauren Salze unterscheiden sich von den wolframsauren hauptsächlich dadurch, dass ihre Lösungen durch Säuren in der Kälte gar nicht, in der Wärme erst nach lange fortgesetztem Kochen unter Ausscheidung von Wolframsäurehydrat zerlegt werden, und dass sie in den Lösungen der Erd- und Metallsalze (mit Ausnahme der Blei- und Quecksilberoxydulverbindungen) keine Niederschläge hervorbringen.

Die Alkaliverbindungen der Metawolframsäure entstehen aus den entsprechenden Salzen der gewöhnlichen Wolframsäure, wenn man die Lösungen dieser letzteren tropfenweise so lange mit einer starken Säure versetzt, als sich die ausgeschiedene Wolframsäure wieder auflöst; jedoch ist diese Art der Darstellung wenig zu empfehlen.

Die vortheilhafteste Bereitungsweise dieser Salze besteht darin, dass man die Lösungen der gewöhnlichen Alkali-Wolframiate so lange mit einem Ueberschusse von Wolframsäurehydrat sieden lässt, bis eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit nicht mehr von Chlorwasserstoffsäure gefällt wird, worauf man das Filtrat durch langsame Verdunstung über Schwefelsäure zur Krystallisation bringt. Noch einige andere Gewinnungsmethoden sollen erst bei den betreffenden Salzen angeführt werden.

Die Verbindungen der Matawolframsäure mit den Erden und Metalloxyden werden entweder aus dem Barytsalze durch doppelte Zersetzung, oder aus der freien Meta-

wolframsäure durch Absättigung mit den kohlensauren Salzen dargestellt.

Die metawolframsauren Salze sind mit wenigen Ausnahmen sehr löslich und krystallisiren erst bei starker Concentration ihrer Lösung. Die Krystallisation muss durch langsame Verdunstung über Schwefelsäure bewirkt werden, weil bei Abdampfung in der Wärme gummiartige unkrystallinische Massen resultiren. Die krystallisirten Salze enthalten sämmtlich Wasser, besitzen ein hohes specifisches Gewicht, und die mit farbloser Basis erscheinen durchsichtig glas- oder wachsglänzend. Ihre Krystallform gehört meist dem quadratischen Systeme an. Sehr viele derselben verwittern an der Luft, verlieren durch Trocknen bei 100° C. oder im Vacuum über Schwefelsäure den grössten Theil ihres Krystallwassers, und enthalten dann immer noch mindestens 1 Atom Wasser, welches erst in der Glühhitze entfernt werden kann. Die bei niedriger Temperatur bis auf das Constitutionswasser entwässerten Salze sind hygroskopisch und werden, ohne eine Veränderung erlitten zu haben, von Wasser unter starker Wärmeentwickelung wieder aufgelöst. Glüht man die Salze der Erd- oder Metalloxyde, so werden sie rissig, verlieren unter Beibehaltung ihrer Krystallform alles Wasser und sind alsdann in Wasser völlig unlöslich geworden. Die farblosen Salze zeigen nach dem Glühen eine gelbe Farbe (resp. grünliche, wenn reducirende Flammengase einwirken konnten), als Beweis, dass ein Theil der in ihnen enthaltenen Wolframsäure in die gewöhnliche unlösliche Modification übergegangen ist. Die Alkalisalze verhalten sich beim heftigen Glühen etwas anders, indem sie zum Theil schmelzend unter Ausscheidung einer krystallisirten Wolframoxydverbindung zusammensintern.

Die sämmtlichen Salze der Metawolframsäure zeigen in ihrer Auflösung eine saure Reaction und werden bei der Einwirkung kaustischer oder kohlensaurer Alkalien sofort in Salze der gewöhnlichen Wolframsäure verwandelt; die Salze der Erden und Metalloxyde liefern hierbei Niederschläge. Nach dieser Aufzählung der allgemeinen

Eigenschaften der metawolframsauren Salze gehe ich an die Beschreibung der einzelnen Salze selbst.

6) Metawolframsaures Natron, $\dot{N}a\dddot{W}_4 + 10$ aq.

Als Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Metawolframiate diente auch hier wieder das Natronsalz, welches, wie schon bemerkt, leicht durch Einwirkung von Wolframsäurehydrat auf eine kochende Lösung des wolframsauren Natrons: $\dot{N}a_3\dddot{W}_7 + 16$ aq. (I. 1) erhalten werden kann. Das gelbe Wolframsäurehydrat, dessen Bereitung aus wolframsaurer Kalkerde bereits früher angegeben wurde, löst sich hierbei niemals vollständig, sondern nur zum Theil auf, indem ein anderes unauflösliches Hydrat der Säure, welches von weisser Farbe ist, zurückbleibt. Man setzt daher das Kochen und Eintragen von Wolframsäurehydrat so lange fort, als die gelbe Farbe desselben noch verschwindet oder vielmehr in eine weisse übergeht. Schliesslich filtrirt man, wäscht den Niederschlag aus, engt das Filtrat auf dem Wasserbade ein und bringt dann durch weitere Verdunstung über Schwefelsäure zur Krystallisation. Ausser dieser Methode, die sich besonders zur Darstellung grosser Quantitäten des Salzes eignet, ist es mir gelungen, noch zwei andere Bildungsweisen für dasselbe aufzufinden, die theoretischer Beziehungen halber hier einen Platz finden mögen. Verschiedene Gründe zwingen dazu, das Natronsalz: $\dot{N}a_3\dddot{W}_7 + 16$ aq. als ein Doppelsalz von der rationellen Formel:

$$\dot{N}a_2\dddot{W}_3 + \dot{N}a\dddot{W}_4 + 16 \text{ aq.}$$

zu betrachten, in welchem demgemäss metawolframsaures Natron als ein präexistirender Bestandtheil anzunehmen ist. Ich habe nun in der That die Richtigkeit dieser Anschauungsweise durch folgende Versuche ausser Zweifel gesetzt. Wie nämlich schon bemerkt spaltet sich das Natronsalz: $\dot{N}a_3\dddot{W}_7 + 16$ aq. durch Entfernung seines gesammten Krystallwassers in zwei verschiedene durch Wasser trennbare Producte, von welchen das unter I. 1. c beschriebene, unlösliche, vierfach-wolframsaure Natron als wasserfreies metawolframsaures Natron betrachtet werden

kann. Wird dieses unlösliche Salz mit Wasser in eine starke Glasröhre eingeschmolzen und einer Temperatur von 110 bis 120° C. ausgesetzt, so löst es sich auf und die Auflösung liefert beim Verdunsten reines metawolframsaures Natron, in schönen Oktaëdern. Die Abscheidung des metawolframsauren Natrons aus dem Natronsalze: $\dot{N}a_2\ddot{W}_7 + 16$ aq. gelingt ferner aber auch in einer mehr directen Weise, wenn man eine gesättigte Auflösung letzteren Salzes mit concentrirter Essigsäure in grossem Ueberschusse versetzt und gut umrührt. Es entsteht sofort Ausscheidung eines weissen suspendirt bleibenden Hydrats der Wolframsäure, während sich eine schwere, syrupsdicke, fettartige Schicht zu Boden setzt, die in dem Ueberschusse der Essigsäure völlig unlöslich zu sein scheint. Dieser Syrup ist eine concentrirte Lösung von metawolframsaurem Natron von freilich nicht reiner Beschaffenheit.

Das metawolframsaure Natron krystallisirt in schönen glänzenden weissen Oktaëdern, die wahrscheinlich dem regulären Systeme angehören. Wenn man mit einigermaassen grossen Quantitäten arbeitet, so erreichen die Oktaëder eine beträchtliche Grösse; ich habe wiederholt Exemplare erhalten, deren Kanten 1 bis 1½ Zoll Länge hatten. Das Salz verwittert an der Luft, wobei es seine Durchsichtigkeit verliert. Das spec. Gew. desselben wurde zu 3,8467 bei 13° C. gefunden. In heissem Wasser ist das Salz in allen Verhältnissen löslich. Bei gewöhnlicher Temperatur löst 1 Th. Wasser 10,691 Th. krystallisirtes Salz, oder 100 Th. Salz erfordern zu ihrer Lösung nur 9,35 Th. Wasser. Das spec. Gew. dieser bei mittlerer Lufttemperatur gesättigten Lösung wurde zu 3,0193 gefunden. Es ist diess unstreitig das grösste bisher beobachtete spec. Gew. einer Salzlösung, welche sich vielleicht dieser Eigenschaft halber zu verschiedenen physikalischen Versuchen um so mehr empfehlen dürfte, als sie trotz ihrer grossen Concentration doch einen verhältnissmässig hohen Grad von Dünnflüssigkeit besitzt. Vielleicht ist sie benutzbar zur Trennung einiger Körper (Mineralien) die ein verschiedenes specifisches Gewicht besitzen. Aluminiummetall

schwimmt auf dieser Salzlösung, was einen überraschenden Eindruck gewährt.

Bei der Analyse des Salzes wurden folgende Resultate erhalten:

1,8956 Grm. eines sehr reinen Salzes gaben bei der Zerlegung mit Schwefelsäure 1,5108 Grm. oder 79,70 p.C. Wolframsäure und 0,2280 Grm. schwefelsaures Natron, welche 5,25 p.C. Natron entsprechen.

1,3764 Grm. desselben Salzes verloren beim Trocknen und Glühen 0,2083 Grm. oder 15,13 p.C. Wasser.

1,4418 Grm. eines anderen Salzes verloren 0,2158 Grm. oder 14,96 p.C. Wasser.

1,7204 Grm. verloren bei 100° C. getrocknet 0,2027 Grm. = 11,78 p.C. und nach schwachem Glühen noch 0,0551 Grm. = 3,20 p.C. Wasser.

Vorstehende Analysen führen zu der Formel:

$$\dot{N}a\ddot{W}_4 + 10\ aq.,$$

welche verlangt:

		Berechnet.		Gefunden.		
NaO	=	31	5,30	5,25	—	—
$4WO_3$	=	464	79,32	79,70	—	—
10 aq.	=	90	15,38	15,13	14,96	14,98
$\dot{N}a\ddot{W}_4 + 10$ aq.	=	585	100,00	100,08		

7) Metawolframsaures Kali, $\dot{K}\ddot{W}_4 + 8$ aq.

Die Darstellung dieses Salzes ist derjenigen des Natronsalzes völlig entsprechend; man verwendet zu derselben zweckmässig die Mutterlaugen von der Bereitung des wolframsauren Kalis (No. 2). Das Salz krystallisirt ebenfalls in schönen (Regulär-?) Oktaëdern, die jedoch ungemein rasch verwittern. Das Salz scheint in zwei Formen krystallisiren zu können, denn bisweilen wurden neben den Oktaëdern lange feine Nadeln erhalten, die dann beim Umkrystallisiren wieder Oktaëder lieferten. (Ich habe das nadelförmig krystallisirte Salz nie in solcher Menge erhalten, um es analysiren zu können.)

In seinem übrigen Verhalten ist das Salz dem vorher beschriebenen Natronsalze durchaus entsprechend.

Analysen.

1,4050 Grm. lieferten 1,1242 Grm. Wolframsäure und 0,2079 Grm. schwefelsaures Kali, woraus sich bezüglich 80,01 p.C. Wolframsäure und 8,00 p.C. Kali berechnen.

1,1283 Grm. desselben Salzes ergaben einen Wassergehalt von 0,1349 Grm. = 11,96 p.C.

1,2786 Grm. eines Salzes, welches aus metawolframsaurer Baryterde und schwefelsaurem Kali bereitet war, ergaben einen Glühverlust von 0,1550 Grm. oder 12,12 p.C. Wasser.

		Berechnet.		Gefunden.	
KO	=	47,1	8,08	8,00	—
$4WO_3$	=	464,0	79,57	80,01	—
8 aq.	=	72,0	12,35	11,96	12,12
$\dot{K}\ddot{W}_4+8$ aq.	=	583,1	100,00	99,97	

8) **Metawolframsaures Ammoniak,** $AmO,4WO_3+8$ aq.

Dieses zuerst von Margueritte dargestellte und untersuchte Salz lässt sich sowohl wie die übrigen Alkalimetawolframiate bereiten, als auch dadurch gewinnen, dass man eine Auflösung des gewöhnlichen wolframsauren Ammoniaks anhaltend unter Ersetzung des verdampfenden Wassers sieden lässt, wobei unter Entweichen von Ammoniak metawolframsaures Ammoniak entsteht. Schneller kommt man zum Ziele, wie ich gefunden habe, wenn man krystallisirtes wolframsaures Ammoniak in einer Porcellanschale, dünn ausgebreitet, so lange einer Temperatur von 250 bis 300° C. aussetzt, als sich noch Ammoniakdämpfe entfernen. Der so calcinirte Rückstand erwärmt sich sehr stark mit Wasser und die Lösung, von der durch partielle Zersetzung ausgeschiedenen Wolframsäure abfiltrirt, liefert metawolframsaures Ammoniak.

Das Salz krystallisirt wie die vorhergehenden, denen es zum Verwechseln ähnlich ist, in grossen, diamantglänzenden Oktaëdern, die wahrscheinlich dem regulären Systeme angehören. Lotz hält die Krystalle für spitze Quadratoktaëder, an welchen bisweilen die Combinationen oP und $\infty P\infty$ auftreten sollen; letztere habe ich jedoch nie beobachten können. Die Krystalle sind frisch darge-

stellt durchsichtig, ritzt oder verletzt man sie aber an irgend einer Stelle, so werden sie von derselben aus schnell undurchsichtig, indem sich nach allen Richtungen hin Sprünge und Risse bilden. Das Salz verwittert leicht. Es ist sehr auflöslich im Wasser; die Auflösung besitzt ein starkes Lichtbrechungsvermögen.

Betreffs der chemischen Zusammensetzung dieses Salzes waren die Ansichten bisher sehr auseinandergehend, indem folgende vier Formeln dafür in Vorschlag gebracht wurden:

$AmO, 3WO_3 + 5$ aq. (Margueritte),
$W_3O_{10}Am\frac{1}{2}H\frac{1}{2} + 5$ aq. (d. i. $5AmO, 18WO_3 + 31$ aq.) (Laurent),
$AmO, 4WO_3 + 7\frac{1}{2}$ aq. (Lotz),
$AmO, 6WO_3 + 13$ aq. (Riche).

Dass das Salz (mit Lotz) als ein vierfach-wolframsaures Ammoniak betrachtet werden muss, erhellt unzweifelhaft schon daraus, dass es durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen metawolframsaurer Baryterde und schwefelsauren Ammoniaks dargestellt werden kann. Wenn Lotz dem Salze eine geringere Menge Krystallwasser zuschreibt, so glaube ich den Grund hierfür in dem raschen Verwittern der Krystalle suchen zu müssen, in Folge dessen meine Analysen ebenfalls zu wenig Wasser (als Differenzbestimmung) ergeben haben. Bei der Analyse des Salzes wurden folgende Resultate erhalten:

3,4285 Grm. Salz (welches direct mit Wolframsäurehydrat dargestellt war) wurde mit Natronlauge destillirt. Das entweichende Ammoniak, in titrirter Normalschwefelsäure aufgefangen, sättigte 6,05 C.C. derselben; hieraus berechnet sich der Gehalt des Salzes an Ammoniumoxyd zu 4,59 p.C.

1,7004 Grm. desselben Salzes hinterliessen beim Trocknen und Glühen 1,4083 Grm. oder 82,82 p.C. Wolframsäure.

2,8830 Grm. eines sehr reinen aus metawolframsaurem Ammoniak dargestellten Salzes gaben bei der Destillation mit Natronlauge eine Ammoniakmenge, die 5,20 C.C.

Schwefelsäure sättigte. Demnach beträgt der Gehalt des Salzes an Ammoniumoxyd 4,69 p.C.

1,5302 Grm. Salz von derselben Bereitung gaben einen Glührückstand von 1,2625 Grm. oder 83,05 p.C. Wolframsäure.

1,5639 Grm. desselben Salzes 1,5444 Grm. oder 82,94 p.C. Wolframsäure.

Die Analysen führen zu der oben gegebenen Formel, welche verlangt:

		Berechnet.		Gefunden.			Lotz fand:	
Am^1	= 36	4,63	4,59	4,69	—	4,73	4,63
$4WO_3$	= 464	82,56	82,82	83,05	82,94	83,02	82,92
5 aq.	= 72	12,81	12,59	12,26	—	12,25	12,45
AmW_4-5 aq.	= 562	100,00	100,00	100,00		100,00	100,00

Wie wenig diese Resultate mit den früher in Vorschlag gebrachten Formeln in Einklang stehen, ergiebt sich aus der Vergleichung der nachfolgenden für diese Formeln abgeleiteten procentischen Berechnung:

	AmW_3-3 aq. (Marguerittel)	$Am_3W_{12}+31$ aq. (Laurent.)	$AmW_4+7\frac{1}{2}$ aq. (Lotz.)	AmW_6+13 aq. (Riche*).
Ammoniumoxyd	4,20	3,21	4,66	3,10
Wolframsäure	83,06	83,62	83,22	82,96
Wasser	10,74	11,17	12,42	13,94
	100,00	100,00	100,00	100,00

9) Metawolframsaures Lithion.

Sowohl das direct aus der Einwirkung von überschüssigem Wolframsäurehydrat auf kohlensaures Lithion hervorgehende, als auch das aus dem Barytsalze mit schwefelsaurem Lithion gebildete metawolframsaure Lithion, trocknen bei der Verdunstung über Schwefelsäure zu einem unkrystallinischen Syrup ein.

*) Es muss bei der von Riche gegebenen Formel bemerkt werden, dass er sie für das Atomgewicht W = 87 aufgestellt hat; für letzteres Atomgewicht hat man aber: 3,22 p.C. Ammoniumoxyd, 82,96 p.C. Wolframsäure und 14,46 p.C. Wasser.

10) Metawolframsaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{W}_4 + 9$ aq.

Dieses wichtigste Salz der Metawolframsäure entsteht durch Wechselzersetzung bei der Einwirkung von Chlorbaryum auf eines der vorbeschriebenen Alkali-Metawolframiate.

Vermischt man die heisse concentrirte Lösung des metawolframsauren Natrons mit der äquivalenten Menge gelösten Chlorbaryums, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden, so entsteht, wenn ersteres Salz völlig rein war, kein Niederschlag, beim Erkalten aber krystallisirt metawolframsaure Baryterde in reichlicher Menge heraus. Es entsteht jedoch (weil es sehr schwer hält, ein ganz reines metawolframsaures Natron herzustellen) meist ein geringer Niederschlag eines weissen Pulvers, der abzufiltriren ist. Sobald bei der Abkühlung des Filtrats das Barytsalz anfängt auszukrystallisiren, bildet sich nebenbei unter Trübung abermals eine geringe Ausscheidung des erwähnten weissen Pulvers, welches in der heissen Flüssigkeit gelöst war. Letztere Ausscheidung lässt sich jedoch mit der Mutterlauge leicht von den Krystallen des metawolframsauren Baryts abschlemmen.

Die metawolframsaure Baryterde ist nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren für die gewöhnlichen Zwecke hinreichend rein; dagegen ist es nicht ganz leicht, ein völlig reines Salz, welches frei von jeder Spur des anhängenden barytreicheren weissen Pulvers ist, darzustellen. Da ich die metawolframsaure Baryterde zur Bestimmung des Atomgewichts der Wolframsäure benutzt habe, wovon nachher die Rede sein wird, so war es für diesen Zweck meine erste Aufgabe, ein Salz von absoluter Reinheit herzustellen, was sich in folgender Weise erreichen lässt: Man löst eine grössere bereits mehrfach aus heissem, salzsäurehaltigen Wasser (kaltes wirkt zersetzend ein) umkrystallisirte Quantität des Salzes in der möglichst kleinsten Menge kochendheissen Wassers und lässt die Auflösung sehr langsam erkalten. Es bilden sich alsbald schöne glänzende Krystalle, plötzlich aber beginnt die Flüssigkeit zu opalisiren, indem Abscheidung des mehr-

[illegible] Schald diess der [illegible] gebildeten reinen Krystallen [illegible] Mutterlauge weiter abkühlen. Nach eini[illegible] indem die Ausscheidung [illegible] ist. Man giesst oder filtrirt [illegible] reinen Krystallen [illegible] wobei eine [illegible] gewonnen wird. Die [illegible] schliesslich für sich [illegible] oder zwei Mal derselben [illegible] die gewünschte [illegible] Bei diesen Reinigungen des Barytsalzes [illegible] ist es wich[illegible] anzuwenden und [illegible] möglichst [illegible] krystallisirt [illegible] am schönsten [illegible] über Schwefel[illegible] (Fig. 4) sind Combinationen eines spitzen Rhombooktaëders mit dem Prisma und der geraden Endfläche; letztere sind zuweilen so vorherrschend, dass das Salz in Würfeln erscheint.

Als Mittel aus 5 Messungen an verschiedenen Krystallen wurden folgende Winkelwerthe gefunden:

[illegible] = [illegible] (Winkel der Endkanten).
[illegible] = [illegible] (Winkel der Seitenkanten).
[illegible] = [illegible]
[illegible] = [illegible]

[illegible] folgendes Axenverhältniss:

[illegible] = 1 : 1 : 1.0665.

[illegible] krystallisirten Salzes bestimmte [illegible]

[illegible] in heissem Wasser in sehr erheblicher [illegible] Erkalten krystallisirt der grösste

Theil wieder heraus. Versucht man es in kaltem Wasser zu lösen, so zerlegt es sich zum Theil in ein weisses Pulver ($\dot{Ba}\ddot{W}_3 + 6$ aq.) und in freie Metawolframsäure, die sich beim Kochen wieder vereinigen.

Das Salz ist an gewöhnlicher Luft völlig beständig; über Schwefelsäure gestellt verwittert es aber.

Bei 100° C. anhaltend getrocknet verliert es genau 6 Atome (gef. 8,65 p.C.) Krystallwasser. Beim Glühen färbt es sich unter Beibehaltung seiner Krystallform gelb und ist dann vollkommen unlöslich geworden. Die Baryterde bildet mit Metawolframsäure nur diess eine Salz, denn es gelingt weder eine Vermehrung noch eine Verminderung der Baryterde in dem Salze. Versetzt man z. B. die Auflösung des Salzes mit einer noch so geringen Menge Barytwasser, so scheidet sich sofort eine entsprechende Quantität des (unter Nr. I. 5, b beschriebenen) nadelförmig krystallisirten Barytsalzes aus, in welchem die gewöhnliche Modification der Wolframsäure enthalten ist. Fällt man andernseits einen Theil der Baryterde (ein Viertel oder die Hälfte) des Salzes durch verdünnte Schwefelsäure aus und verdunstet das Filtrat, so krystallisirt der Rest des unzersetzten Salzes aus, während die freigewordene Metawolframsäure in der Mutterlauge bleibt. Die Analysen des Salzes finden sich weiter unten in dem Abschnitt „über das Atomgewicht der Wolframsäure" zusammengestellt.

Wie schon bemerkt, scheidet sich bei der Einwirkung kalten Wassers auf metawolframsaure Baryterde ein weisses Pulver unter Freiwerden von Metawolframsäure aus, indem eine Spaltung des Salzes nach der Gleichung $\dot{Ba}\ddot{W}_4 = \dot{Ba}\ddot{W}_3 + \ddot{W}$ stattfindet.

Eine Analyse dieses weissen flockigen unkrystallinischen Salzes möge hier ihren Platz finden.

0,4248 Grm. Substanz verloren beim Glühen 0,0486 Grm. oder 11,44 p.C. Wasser.

0,5021 Grm. wiederholt mit Salzsäure behandelt lieferten 0,3602 Grm. Wolframsäure und 0,1301 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus leitet sich die Formel: $\dot{Ba}\ddot{W}_3 + 6$ aq. ab, welche verlangt:

		Berechnet.		Gefunden.	
BaO	=	76,6	16,01	—	17,02
$3WO_3$	=	348,0	72,71	—	71,74
6 aq.	=	54,0	11,28	11,44	—
$\dot{Ba}\ddot{W}_3 + 6$ aq.	=	478,6	100,00		

11) Hydrat der Metawolframsäure.

Die Metawolframsäure existirt nur in Verbindung mit Wasser und wird erhalten, wenn man die heisse concentrirte Lösung der metawolframsauren Baryterde mit der berechneten Menge wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt und von dem gefällten schwefelsauren Baryt abfiltrirt.

Die wässrige Lösung der Metawolframsäure ist eine farblose Flüssigkeit von stark saurem, intensiv bitteren Geschmack, im Schlunde ein Kratzen hervorrufend. Sie scheint keine giftigen Eigenschaften zu besitzen. Sie röthet stark Lakmus und treibt die Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure aus, denn versetzt man sie mit einer Lösung von Chlorbaryum oder salpetersaurer Baryterde, so krystallisirt metawolframsaure Baryterde heraus. Die nicht zu verdünnte Säure wird durch concentrirte Schwefelsäure in Folge einer Wasserentziehung weiss gefällt, welche Fällung auf Wasserzusatz jedoch wieder verschwindet.

Die Auflösung der Metawolframsäure kann in der Leere über Schwefelsäure zur Syrupsdicke abgedampft werden, und krystallisirt alsdann in kleinen leicht löslichen Krystallen, welche anscheinend quadratische Oktaëder sind; diese haben wahrscheinlich die Zusammensetzung:

$$2HO, 4WO_3 + 7 \text{ aq.},$$

denn 1,0656 Grm. dieser Krystalle verloren bei 100° getrocknet 0,1215 Grm. oder 11,40 p.C., und beim Glühen noch 0,0474 Grm. oder 4,45 p.C. Wasser.

		Theorie.		Gefunden.
$4WO_3$	=	464	85,14	84,15
2HO	=	18	3,30	4,45
7 aq.	=	63	11,56	11,40
$\dot{H}_2\ddot{W}_4 + 7$ aq.	=	545	100,00	100,00

Die Lösung der Metawolframsäure kann ohne Veränderung zu erleiden längere Zeit gekocht und auf dem Wasserbade bis zu einem gewissen Grade eingedampft werden; bei weiterer Concentration in der Wärme gerinnt sie plötzlich wie Eiweiss, indem sie zunächst in das weisse und darauf in das gelbe Hydrat der gewöhnlichen Wolframsäure übergeht und damit ihre Auflöslichkeit eingebüsst hat. Verdünntere Lösungen der Metawolframsäure lassen sich in verschlossenen Gefässen beliebig lange unverändert aufbewahren; sehr concentrirte Lösungen setzen aber mit der Zeit ein weisses unlösliches Hydrat der gewöhnlichen Wolframsäure ab.

Das specifische Gewicht wässriger Lösungen von Metawolframsäure habe ich für 4 verschiedene Concentrationsgrade durch Versuche bestimmt und aus den erhaltenen Resultaten folgende Interpolationsformel:

$$D = 1 + 0{,}00903\,p + 0{,}0000633\,p^2 + 0{,}00000141\,p^3,$$

in welcher D das specifische Gewicht bei dem Procentgehalte p (an wasserfreier Säure) bedeutet, durch Rechnung abgeleitet.

Die Bestimmungen geschahen bei $17\frac{1}{2}^0$ C. mittelst eines feinen Pyknometers, welches 13,1075 Grm. Wasser fasste, der Wolframsäuregehalt der untersuchten Lösung wurde jedes Mal durch Abdampfen und Glühen ermittelt.

	Procentgehalt der untersuchten Lösung an wasserfreier Säure.	Specifisches Gewicht. Gefunden.	Berechnet.
1.	43,75	1,6343	1,63430
2.	27,61	1,3274	1,32725
3.	12,68	1,1275	1,12757
4.	2,79	1,0257	1,02572

Mit Hülfe der vorstehenden Interpolationsformel ist nachfolgende Tabelle berechnet.

Tabelle

über das specifische Gewicht wässriger Lösungen von Metawolframsäure bei verschiedenem Gehalte an wasserfreier Säure. (Temperatur $17\frac{1}{2}^0$ C.)

p.C.	Spec. Gew.	p.C.	Spec. Gew.	p.C.	Spec. Gew.
0	1,0000	17	1,1787	34	1,4356
1	1,0091	18	1,1912	35	1,4540
2	1,0183	19	1,2041	36	1,4729
3	1,0277	20	1,2172	37	1,4922
4	1,0372	21	1,2306	38	1,5119
5	1,0469	22	1,2444	39	1,5321
6	1,0568	23	1,2584	40	1,5527
7	1,0668	24	1,2727	41	1,5738
8	1,0770	25	1,2873	42	1,5954
9	1,0874	26	1,3023	43	1,6175
10	1,0980	27	1,3177	44	1,6400
11	1,1089	28	1,3334	45	1,6630
12	1,1199	29	1,3495	46	1,6866
13	1,1312	30	1,3660	47	1,7107
14	1,1427	31	1,3828	48	1,7352
15	1,1544	32	1,4000	49	1,7603
16	1,1665	33	1,4176	50	1,7860

Das specifische Gewicht der hypothetisch-wasserfreien (d. i. 100procentigen) Metawolframsäure im flüssigen Zustande berechnet sich mittelst der obigen Formel zu 3,946; gefunden wurde es für die gewöhnliche feste Wolframsäure zu 7,14 (Karsten). Wenn es statthaft ist einer solchen Berechnung theoretischen Werth beizulegen, so wird man auf Grund dieser beiden specifischen Gewichte, die sich nahezu wie 1 : 2 verhalten, zu der Annahme gezwungen, dass das Molekül der Metawolframsäure einen doppelt so grossen Raum einnimmt, als das der gewöhnlichen Wolframsäure; oder mit anderen Worten: dass die Abstände der Atome in beiden Säuren sich verhalten wie:

$$\sqrt[3]{2} : 1.$$

Was das chemische Verhalten der Metawolframsäure anbetrifft, so ist noch als besonders bemerkenswerth hervorzuheben, dass Schwefelwasserstoff scheinbar ohne Einwirkung auf sie ist. Man sollte erwarten, dass dieses Gas in der Lösung der Säure einen Niederschlag von Wolfram-

sulfid erzeuge, da letzteres bekanntlich in saurer Lösung unlöslich ist. Dem ist jedoch nicht so. Leitet man einen Strom Schwefelwasserstoffgas durch die concentrirte oder verdünnte Lösung der Metawolframsäure, so bleibt letztere ungeändert. Neutralisirt man nach der Sättigung mit Ammoniak oder Schwefelammonium, so nimmt die Flüssigkeit, unter Ausscheidung von Schwefel, sofort eine schöne intensivblaue Farbe an, und nach einiger Zeit der Ruhe krystallisirt ein Ammoniumsulfowolframiat in kleinen mikroskopischen schwarzblauen Würfeln heraus. Die blaue Flüssigkeit, sowie die letzteren Krystalle enthalten offenbar Wolframoxyd in Folge einer stattgehabten Reduction; der Luft ausgesetzt oxydiren und entfärben sie sich bald. Die Zusammensetzung der krystallisirten Verbindung habe ich, ihrer geringen Stabilität halber, trotz mehrerer Versuche noch nicht feststellen können, bemerke aber, dass in derselben wahrscheinlich das erste auf nassem Wege gewonnene krystallisirte Wolframoxydsalz vorliegt.

Die Metawolframsäure bildet, wie schon bemerkt, mit den salzfähigen Oxyden der Erden und Metalle lösliche Salze (mit Ausnahme der Blei- und Quecksilberoxydulverbindung), die entweder durch directe Verbindung der Säure mit den Oxyden oder kohlensauren Salzen, oder aus der metawolframsauren Baryterde durch Wechselzersetzung mit den schwefelsauren Salzen derselben Oxyde erhalten werden können. Sie sind alle nach der allgemeinen Formel:

$$RO, 4WO_3 + x\,aq.$$

zusammengesetzt; basischere und saurere Salze existiren nicht.

12) **Strontiansalz,** $SrO, 4WO_3 + 8$ aq.

Durch Eintragen von kohlensaurer Strontianerde in heisse Metawolframsäure bis zur Absättigung derselben.

Quadratoktaëder mit den Combinationen oP und $\infty P\infty$.

1,7177 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen und Glühen 0,2044 Grm. oder 11,90 p.C. Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.
$\dot{S}rW_4$	= 515,8	87,76	—
8 aq.	= 72,0	12,24	11,90
$\dot{S}rW_4+8$ aq.	= 587,8	100,00	

13) Kalksalz, $CaO,4WO_3+10$ aq.

Wie das vorige Salz erhalten.

1,2880 Grm. Salz verloren beim Glühen 0,1970 Grm. oder 15,30 p.C. Wasser.

		Berechnung.	Gefunden.
$CaO,4WO_3$	= 492	84,54	—
10 aq.	= 90	15,46	15,30
$\dot{C}aW_4+10$ aq.	= 582	100,00	

14) Magnesiasalz, $MgO,4WO_3+8$ aq.

Aus schwefelsaurer Magnesia mit wolframsaurer Baryterde dargestellt.

Schöne glänzende Krystalle, die wahrscheinlich dem monoklinischen Systeme angehören. Luftbeständig.

1,5446 Grm. derselben verloren 0,1971 Grm. oder 12,76 p.C. Wasser.

		Berechnung.	Gefunden.
$\dot{M}g,4WO_3$	= 484	87,05	—
8 aq.	= 72	12,95	12,76
$\dot{M}g,4WO_3+8$ aq.	= 556	100,00	

15) Cersalz, $CeO,4WO_3+10$ aq.

Durch Absättigung heisser Metawolframsäure mit kohlensaurem Ceroxydul erhalten.

Luftbeständige monoklinoëdrische Prismen von blasser citronengelber Farbe.

1,0142 Grm. verloren beim Trocknen und Glühen 0,1508 Grm. = 14,87 p.C. Wasser.

1,1419 Grm. gaben 0,8580 Grm., entsprechend 75,14 p.C. Wolframsäure.

		Berechnet.		Gefunden.	
CeO	=	54	8,88	—	—
$4WO_3$	=	464	76,32	—	75,14
10 aq.	=	90	14,80	14,87	—
CeW_4+10 aq.	=	608	100,00		

16) **Das Didym- und**

17) **Lanthansalz**

sind ebenfalls krystallisirbar.

18) **Beryllerdesalz.**

Das Salz krystallisirte in Folge seiner sehr grossen Löslichkeit erst aus der syrupsdick eingeengten Lösung in zarten Blättern, die beim Abtrocknen zwischen Fliesspapier zu einem Brei zerflossen.

19) **Das Thonerde- und**

20) **Eisenoxydsalz**

trocknen zu unkrystallisirbaren Massen ein. Ammoniak erzeugt in der Lösung des letzteren Salzes einen braunrothen Niederschlag von wolframsaurem Eisenoxyd, während ein Doppelsalz von wolframsaurem Eisenoxydammoniak in Auflösung bleibt. Die rohe Wolframsäure, wie sie aus der Behandlung des Wolframerzes mit Königswasser hervorgeht, liefert nach der Behandlung mit Ammoniak zuletzt eine gefärbte Mutterlauge, in welcher dasselbe Doppelsalz von wolframsaurem Eisenoxydammoniak enthalten zu sein scheint, und in welchem Laurent*) eine besondere Doppelsäure: „Eisenwolframsäure", angenommen hat.

21) **Eisenoxydulsalz.**

Metallisches Eisen löst sich in mässig verdünnter Metawolframsäure unter Wasserstoffentwickelung auf, indem gleichzeitig theilweise Reduction der Säure zu Wolframoxyd erfolgt. Letzteres bleibt in Lösung und ertheilt der

*) Laurent, *Compt. rend. XXXI, 692.* — Jahresber. für 1850. p. 306.

Flüssigkeit eine prachtvoll blaue Farbe, die jedoch (nach Entfernung des Eisens), an der Luft bald wieder durch Oxydation verschwindet Die Lösung enthält metawolframsaures Eisenoxydul, welches krystallisirbar ist, jedoch nicht in einem für die Analyse hinreichend reinen Zustande erhalten werden konnte.

22) Mangansalz, $MnO, 4WO_3 + 10$ aq.

Durch doppelte Zersetzung erhalten. Schöne Quadratoktaëder mit gerader Endfläche. Die Krystalle sind luftbeständig und von heller Bernsteinfarbe.

1,2800 Grm. des Salzes ergaben beim Glühen einen Wasserverlust von 0,1958 Grm. oder 15,29 p.C.

	Berechnung.	Gefunden.
$\dot{Mn}\ddot{W}_4$ =	499,6 84,73	—
10 aq. =	90,0 15,27	15,29
$\dot{Mn}\ddot{W}_4 + 10$ aq. =	589,6 100,00	

23) Zinksalz, $ZnO, 4WO_3 + 10$ aq.

Aus schwefelsaurem Zink und metawolframsaurer Baryterde erhalten.

Nicht bestimmbare, sehr leicht lösliche Krystalle.

1,1254 Grm. zwischen Fliesspapier getrocknete Krystalle zeigten einen Glühverlust von 0,1726 Grm., entsprechend 15,34 p.C. Wasser.

Die Formel verlangt:

	Berechnung.	Gefunden.
$\dot{Zn}\ddot{W}_4$ =	504,5 84,86	—
10 aq. =	90,0 15,14	15,34
$\dot{Zn}\ddot{W}_4 + 10$ aq. =	594,5 100,00	

24) Cadmiumsalz, $CdO, 4WO_3 + 10$ aq.

Wie das entsprechende Zinksalz dargestellt. Luftbeständige, stark glänzende Quadratoktaëder mit der geraden Endfläche.

1,5341 Grm. des Salzes verloren beim Trocknen und Glühen 0,2224 Grm. oder 14,50 p.C. Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.
$CdO, 4WO_3$	= 528	85,44	—
10 aq.	= 90	14,56	14,50
$\dot{C}d\ddot{W}_4 + 10$ aq.	= 618	100,00	

25) Nickelsalz, $NiO, 4WO_3 + 8$ aq.

Wie die vorigen dargestellt. Monoklinoëdrische Prismen und Tafeln.

1,1010 Grm. ergaben einen Wasserverlust von 0,1408 Grm. oder 12,79 p.C.

		Theorie.	
$\dot{N}i\ddot{W}_4$	= 501	87,43	—
8 aq.	= 72	12,57	12,79
$\dot{N}i\ddot{W}_4 + 8$ aq.	= 573	100,00	

26) Kobaltsalz, $CoO, 4WO_3 + 9$ aq.

Durch doppelte Zersetzung erhalten. Quadratoktaëder. 1,2454 Grm. lieferten 0,1738 Grm. = 13,96 p.C. Wasser.

		Berechnet.	Gefunden.
$CoO, 4WO_3$	= 502	86,11	—
9 aq.	= 81	13,89	13,96
$\dot{C}a\ddot{W}_4 + 9$ aq.	= 583	100,00	

27) Kupfersalz, $CuO, 4WO_3 + 11$ aq.

Aus dem metawolframsauren Baryt durch Zersetzung mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten.

Blätter und Tafeln, die wahrscheinlich dem monoklinoëdrischen Systeme angehören.

2,5733 Grm. verloren beim Trocknen und Glühen 0,4231 Grm. oder 16,44 p.C. Wasser.

Obige Formel verlangt:

		Berechnet.	Gefunden.
$CuO, 4WO_3$	= 503,7	83,57	—
11 aq.	= 99,0	16,43	16,44
$\dot{C}u\ddot{W}_4 + 11$ aq.	= 602,7	100,00	

28) Silbersalz, $AgO, 4WO_3 + 3$ aq.

Die beste Darstellungsweise für dieses Salz besteht darin, die kochendheissen Lösungen äquivalenter Gewichts-

mengen von metawolframsaurem Natron und salpetersaurem Silber, unter Zusatz von einem oder zwei Tropfen Salpetersäure, zu vermischen, wenn nöthig von gefälltem gewöhnlichen Silberwolframiat abzufiltriren und krystallisiren zu lassen. Das Salz scheidet sich in dichten wachsglänzenden Krusten am Boden des Gefässes, sowie an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Unter dem Mikroskope erscheinen diese Krusten aus lauter zusammenhängenden kleinen Oktaëdern gebildet. Die Ausscheidung des Salzes geht trotz der Schwerlöslichkeit desselben doch nur langsam und träge vor sich und ist erst nach mehreren Tagen vollendet.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

1,2921 Grm. verloren beim Trocknen und Glühen 0,0656 Grm. = 5,08 p.C. Wasser.

2,3108 Grm. des Salzes wurden in heissem mit Salpetersäure stark angesäuertem Wasser gelöst, das Silber mit Salzsäure ausgefällt und das Filtrat davon zur Trockne gedunstet und geglüht; es wurden so 0,5291 Grm. Chlorsilber und 1,7589 Grm. Wolframsäure erhalten.

Diese Zahlen führen zu der oben gegebenen Formel, welche verlangt:

		Berechnet.		Gefunden.	
AgO	= 116	19,11	—	18,51	
$4WO_3$	= 464	76,44	—	76,12	
3 aq.	= 27	4,45	5,08	—	
$AgW_4 + 3$ aq.	= 607	100,00			

Beim Vermischen heisser Lösungen von metawolframsaurer Baryterde und salpetersaurem Silber krystallisirt ein Doppelsalz von metawolframsaurem Silberoxyd-Baryum in seidenglänzenden, büschelförmig vereinigten kurzen Prismen mit schiefer Endfläche heraus.

29) Bleisalz, $PbO, 4WO_3 + 5$ aq.

Essigsaures Bleioxyd bringt in der freien Metawolframsäure sowie in den Lösungen der Salze derselben einen unlöslichen Niederschlag hervor. Weisses flockiges in heisser Salpetersäure lösliches Salz.

1,6538 Grm. eines aus metawolframsaurem Baryt gefällten lufttrocknen Salzes verloren beim Glühen 0,1298 Grm. = 7,85 p.C. Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
$\dot{P}b\ddot{W}_4$ =	575 92,74	—
5 aq. =	45 7,26	7,85
$\dot{P}b\ddot{W}_4+5$ aq. =	620 100,00	

30) **Quecksilberoxydulsalz**, $Hg_2O, 4WO_3 + 25$ aq. (?)

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt mit den Lösungen der metawolframsauren Salze, sowie mit der freien Metawolframsäure einen weissen voluminösen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft sehr stark zusammenschrumpft und eine citronengelbe Farbe annimmt.

0,7010 Grm. des lufttrocknen Niederschlags hinterliessen beim Trocknen und Glühen 0,3621 Grm. oder 51,66 p.C. Wolframsäure.

Die oben gegebene Formel verlangt 51,73 p.C. Wolframsäure.

31) **Metawolframsaures Aethyloxyd.**

Metawolframsaures Silberoxyd und Jodäthyl wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur unter merklicher Wärmeentwickelung auf einander ein, um die Zersetzung jedoch vollständig werden zu lassen, erwärmt man zuletzt noch einige Zeit auf dem Wasserbade und destillirt darauf das überschüssige Jodäthyl ab. Bei der Behandlung des Rückstandes mit wasserfreiem Alkohol wird der gebildete Aether gelöst, der dann bei rascher Verdunstung in der Leere über Schwefelsäure als dickklebriger unkrystallisirbarer Syrup zurück bleibt. Wie rasch man aber auch arbeiten mag, so hat doch schon ein beträchtlicher Theil des Aethers Zersetzung erlitten und ist alsdann nicht mehr völlig in wasserfreiem Alkohol löslich. Wasser scheidet sofort aus der alkoholischen Lösung ein weisses Hydrat der Wolframsäure aus; an feuchter Luft gesteht die alkoholische Lösung bald zu einer steifen gelblich-

weissen Gallerte desselben Hydrats. Lässt man die in der Leere verdunstete alkoholische Lösung längere Zeit in derselben verweilen, so trocknet der anfangs syrupartig dicke Aether zu einer grünlich gefärbten rissigen Masse ein; bei vorsichtiger Erhitzung dieser letzteren in einer Glasröhre entweichen brennbare Gase unter Zurücklassung von blauem Wolframoxyd.

Die geringe Beständigkeit dieses Aethers schien mir die Ermittelung der procentischen Zusammensetzung desselben nicht zuzulassen, denn eine Analyse würde voraussichtlich zu werthlosen Resultaten geführt haben. Man darf aber annehmen, dass der Aether die Zusammensetzung:

$$W_4\overset{H_3}{[C_4H_5]}O_{16}$$

besitzt und demnach als eine saure Aetherart zu betrachten ist, weil die frisch bereitete alkoholische Lösung desselben das blaue Lakmuspapier stark röthet*).

Ich hoffe durch neue Versuche, die mich zur Zeit noch beschäftigen, besonders aber durch Untersuchung der Producte, die sich bei der Einwirkung wasserfreien Ammoniakgases auf die alkoholische Lösung des Aethers bilden, Beweise für die Richtigkeit der oben gegebenen Formel zu liefern. Auch berechtigt mich ein vorläufiger kleiner Versuch zu der Hoffnung, dass das Studium des Methyläthers lohnendere Resultate geben wird, worüber ich seiner Zeit ausführlicher zu berichten gedenke.

III. Ueber Wolframoxydverbindungen.

Man kennt zur Zeit nur zwei auf trocknem Wege darstellbare Alkaliverbindungen, in welchen ausser Wolframsäure noch eine niedere Oxydationsstufe des Wolframs, „Wolframoxyd", angenommen werden. Die erste derselben wurde von Wöhler**) entdeckt und dadurch erhalten,

*) Das rothe wollige Chlorid des Wolframs (nicht das gelbe, schuppige) löst sich mit grosser Leichtigkeit in absolutem Alkohol auf; die Auflösung, die ebenfalls von Wasser sofort zersetzt wird, enthält wahrscheinlich denselben Aether.

**) Wöhler, Pogg. Ann. II, 345.

dass er auf geschmolzenes saures wolframsaures Natron Wasserstoffgas einwirken liess, wobei sich die Verbindung in prachtvollen Gold ähnlichen Würfeln abscheidet. Malaguti*), der die Verbindung später ebenfalls untersuchte, ertheilte derselben auf Grund seiner Analysen die Formel $\dot{N}a\ddot{W}+\ddot{W}\ddot{W}$. Auf Veranlassung Wöhler's hat Wright**) in neuerer Zeit gezeigt, dass dieses wolframsaure Wolframoxyd-Natron in bequemerer Weise durch Einwirkung von Zinn auf geschmolzenes saures wolframsaures Natron erhalten werden kann. Die zweite hierhergehörige, dem Wöhler'schen Salze correspondirende Kaliverbindung hat Laurent***) zuerst dargestellt. Sie krystallisirt in ausgezeichnet schönen indigvioletten Nadeln, und kann, wie ich gefunden habe, ebenfalls sehr leicht nach der Wright'schen Methode durch Einwirkung metallischen Zinns auf geschmolzenes saures wolframsaures Kali dargestellt werden.

32) Wolframsaures Wolframoxyd-Lithion.

Krystallisirt in kleinen vierseitigen Tafeln und Blättchen von der Farbe des blau angelaufenen Stahls. Man erhält das Salz durch Eintragen von Zinnstückchen in bei starker Glühhitze geschmolzenes wolframsaures Lithion (Nr. 4). Nach beendeter Einwirkung wird die Schmelze abwechselnd mit Kalilauge und verdünnter Salzsäure behandelt, wodurch die Krystalle von dem anhängenden wolframsauren Lithion befreit werden. In chemischer Beziehung verhalten sich die Krystalle genau wie die vorhergehenden Verbindungen.

33) Wolframsaures Biwolframoxyd-Natron.

Leitet man einen galvanischen Strom durch in der Glühhitze geschmolzenes, wolframsaures Natron: $\dot{N}a_3\ddot{W}_7$, welches sich in einem Porcellantiegel befindet, so tritt

*) Malaguti, *Ann. de Chim. et de Pharm. LX, 271;* auch Pharm. Centr. 1836. p. 206.

**) Wright, Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIX, 221.

***) Laurent, *Ann. de Chim. et de Phys. LXVII, 219.*

Zersetzung des Salzes ein, und zwar auffallender Weise in der Art, dass sich ein schön krystallisirter Körper an der Anode abscheidet, während sich an der Kathode Sauerstoffgas entwickelt. Von Zeit zu Zeit ist es erforderlich, den Platindraht des erstgenannten Pols von den angesetzten Krystallen zu befreien, welches dadurch geschieht, dass man ihn rasch aus der schmelzenden Masse heraushebt und noch glühend auf ein Platinblech aufstösst. Den Draht taucht man dann abermals ein u. s. f., so lange sich noch Krystalle bilden. Zuletzt giesst man den noch flüssigen Inhalt des Tiegels aus, um noch eine auf dem Boden befindliche kleine Menge des Körpers zu erhalten.

Die zu dieser Zersetzung von mir angewandte Batterie bestand aus 6 kleinen Zinkplatinelementen.

Zur Entfernung des den gewonnenen Krystallen anhaftenden wolframsauren Natrons werden dieselben einige Zeit hindurch, zuerst mit stark verdünnter Natronlauge, dann nach Entfernung der Salzlösung abwechselnd noch mit verdünnter Salzsäure und Natronlauge digerirt und schliesslich mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Der so erhaltene Körper bildet dunkelblaue Würfel und Platten, an welchen einige Flächen rothen Kupferreflex zeigen. Die dünneren Krystalle lassen unter dem Mikroskop betrachtet, das Licht mit blauer Farbe durch. Was das chemische Verhalten der Krystalle anbetrifft, so gilt für dieselbe alles das, wodurch sich die Wöhler'sche Verbindung charakterisirt, nämlich Unangreifbar durch wässrige Alkalien und Säuren. Das spec. Gew. der Krystalle fand ich zu 7,283 bei 17° C.; sie sind also schwerer als die Wöhler'schen, die das spec. Gew. 6,617 besitzen. Es sind vollkommene Elektricitätsleiter, entwicken in Berührung mit Zink unter sehr verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas und lassen sich mit Leichtigkeit galvanisch verkupfern. Auf dem Platinblech vor dem Löthrohr erhitzt oxydirt sich der Körper oberflächlich und schmilzt zum Theil, indem sich ein saures wolframsaures Natron bildet, welches durch Umhüllung einen anderen Theil der Krystalle vor Oxydation schützt, so dass es nicht gelingt, den Körper auf diesem Wege vollständig zu oxydiren.

Für die Theorie elektrolytischer Zersetzungen scheint mir die Zerlegung des wolframsauren Natrons in Sauerstoff einerseits und in eine natronhaltige Atomgruppe andererseits nicht ohne Interesse zu sein.

Die Zerlegung des Körpers behufs Ermittelung seiner chemischen Zusammensetzung habe ich auf zwei verschiedene Arten bewirkt; einmal durch Schmelzen mit Schwefel und darauf folgendes Behandeln mit Königswasser, zweitens durch Schmelzen mit Barythydrat. Die erstere schon von Malaguti bei der Analyse des Wöhler'schen Salzes benutzte Methode führte nur sehr langsam zum Ziele (da die vollständige Umwandlung des geschwefelten Körpers in Wolframsäure und schwefelsaures Natron ein 6 Tage langes Kochen mit Königswasser erforderte), während sich die Aufschliessung mit Barythydrat sehr schnell ausführen lässt.

1,9756 Grm. der Krystalle in fein geriebenem Zustande nach der Methode von Malaguti behandelt lieferten 1,8982 Grm. Wolframsäure und 0,2233 Grm. schwefelsaures Natron. Hieraus berechnen sich 76,20 p.C. Wolframmetall und 3,66 p.C. Natrium.

1,2346 Grm. wurden mit Barythydrat in einem Silbertiegel bei sehr langsam gesteigerter Hitze zusammengeschmolzen, die erkaltete Masse mit heissem Wasser behandelt, rasch filtrirt und ausgewaschen. Das Natron enthaltende Filtrat wurde zur Entfernung des überschüssigen Baryts mit Schwefelsäure bis zur Vorwaltung derselben versetzt und vom $\dot{Ba}\dddot{S}$ abfiltrirt; es hinterliess zur Trockne gedampft und geglüht 0,1372 Grm. $\dot{Na}\dddot{S}$. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand von wolframsaurer Baryterde wurde mit Salzsäure zersetzt, die abgeschiedene $\dddot{W}$ gut ausgewaschen, dann in Ammoniak gelöst, die Lösung zur Trockne gedampft und geglüht, wobei 1,1969 Grm. $\dddot{W}$ erhalten wurden. Aus diesen beiden Bestimmungen berechnen sich 3,60 p.C. Natrium und 76,89 p.C. Wolframmetall.

Die vorstehenden Analysen führen zu der Formel:

$$\dot{Na}\dddot{W} + 2\ddot{W}\dddot{W},$$

welche verlangt:

	Berechnet.		Gefunden.	
W_5	= 460	77,31	76,20	76,89
Na	= 23	3,87	3,66	3,60
O_{14}	= 112	18,82	—	—
$\dot{N}a\ddot{W}+2\ddot{W}\ddot{W}$	= 595	100,00		

Das von mir erhaltene wolframsaure Biwolframoxyd-Natron steht demnach in einer einfachen Beziehung zu dem Wöhler'schen Salze; man hat nämlich:

$\dot{N}a\ddot{W}+\ddot{W}\ddot{W}$ (Wöhler'sches Salz),

$\dot{N}a\ddot{W}+2\ddot{W}\ddot{W}$ (neue Verbindung).

Schliesslich sei bemerkt, dass sich an die vorstehenden Wolframoxydverbindungen noch die aus den wolframsauren Alkalien durch starkes Glühen entstehenden Körper von wahrscheinlich ähnlicher Zusammensetzung werden anreihen lassen.

IV. Ueber das Atomgewicht des Wolframs.

Das Atomgewicht des Wolframmetalls kann den sorgfältig angestellten Versuchen von Schneider*), Marchand**) und v. Borch***), sowie einer Mittheilung von Dumas†) zufolge mit grosser Wahrscheinlichkeit zu 92 (für H = 1) angenommen werden. Da jedoch in letzterer Zeit die Richtigkeit dieser Zahl von Riche††) in Zweifel gezogen worden ist, insofern derselbe als Mittel aus fünf Versuchen die Zahl W = 87 ableitete, so erschien es mir, wie schon in der Einleitung dieser Arbeit hervorgehoben wurde, besonders wichtig, nochmals neue Versuche zur Feststellung des Atomgewichts des Wolframs anzustellen. Ich nahm hierzu um so eher Veranlassung, als ich in der von mir entdeckten metawolframsauren Baryterde ein Material gefunden hatte, um das Aequivalent der Wolframsäure nach einer bisher nicht angewandten Methode bestimmen zu können.

---

*) Schneider, Dies. Journ. L, 152.

**) Marchand, Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXVII, 261.

***) v. Borch, dies. Journ. LIV, 254.

†) Dumas, *L'Institut. 1857. No. 1246.*

††) Riche, *Ann. de Chim. et de Phys.* [3.] *T. L, 11.*

Dieses Salz, welches in einem Zustande absoluter Reinheit dargestellt werden kann, entspricht allen Anforderungen, die man an eine Verbindung, aus deren Analyse eine Atomgewichtsbestimmung abgeleitet werden soll, zu stellen hat. Es verwittert nicht an gewöhnlicher Luft, zeigt keine hygroskopischen Eigenschaften und lässt sich durch sehr einfache analytische Operationen in gut charakterisirte, genau wägbare, feuerbeständige Bestandtheile zerlegen. Eine bestimmte genau abgewogene Quantität des Salzes kann Tage lang gegen Staub geschützt der Luft ausgesetzt werden, ohne auch nur im Geringsten ihr Gewicht zu verändern.

Zu den drei ersten der nachfolgenden Bestimmungen wurde ein Salz verwendet, welches in der unter II, 10 beschriebenen Weise, vier Mal aus Salzsäure haltigem Wasser und darauf zur Entfernung des weissen Pulvers noch zwei Mal aus reinem Wasser durch fractionirte Krystallisation gereinigt war. Zu den Analysen 4 und 5 war dasselbe Salz nochmals durch zwei weitere Krystallisationen aus reinem Wasser gewonnen. Die Analysen des Salzes wurden in folgender Weise ausgeführt:

Der Wassergehalt des Salzes wurde in Platingefässen durch längeres Trochnen bei 100° C. und darauf folgendes Glühen bei allmählich gesteigerter Hitze ermittelt. Die Wägung wurde dann, nachdem nochmals scharf geglüht worden, durch eine zweite controlirt, wobei aber nur in einem Falle eine merkbare Differenz beobachtet werden konnte. Der grünlichgelbe Glührückstand besitzt keine hygroskopischen Eigenschaften. Für die Ermittellung des Baryt- und Wolframsäuregehaltes des Salzes wurde eine abgewogene Quantität des Salzes in demselben Gefässe, welches zur Abwägung diente (geräumige Platinschale mit Deckel) mit Hülfe von heissem Wasser und einem Tropfen Salzsäure gelöst, mit verdünnter reiner Schwefelsäure in sehr geringem Ueberschusse versetzt und nach etwa 3 bis 4stündigem Stehen die frei gewordene Metawolframsäure von der gefällten schwefelsauren Baryterde abfiltrirt. Für die Filtrationen dienten kleine Filtra von schwedischem Papier, die vorher mit verdünnter Salzsäure und Wasser

gut ausgewaschen waren, und deren Aschenmenge, zufolge besonderer Versuche, 0,0006 Grm. betrug. Die Trennung der Metawolframsäure von der schwefelsauren Baryterde wurde nun so bewirkt, dass nur die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit durch das Filter gegossen wurde. Der in der Platinschale verbleibende schwefelsaure Baryt wurde dann noch 10 Mal mit Schwefelsäure haltigem Wasser angerührt und nach dem Absitzen die überstehende Flüssigkeit filtrirt. Der Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure ist erforderlich damit der schwefelsaure Baryt sich rasch und leicht absetzt und nicht mit durch die Filtermaschen geführt wird. Nach 10maligem Auswaschen konnte nichts Feuerbeständiges mehr in dem Filtrate entdeckt werden. Schliesslich wurde der in der Platinschale befindliche schwefelsaure Baryt getrocknet, nach Zufügung der Asche des auf dem Platindeckel verbrannten Filters geglüht und gewogen.

Das die Metawolframsäure enthaltende Filtrat wurde auf dem Wasserbade in einer tarirten Platinschale zur Trockne verdampft, vorsichtig geglüht und gewogen.

Alle Wägungen wurden selbstverständlich so oft wiederholt, bis nach neuen Glühungen keine Gewichtsdifferenz mehr beobachtet werden konnte.

Die Resultate der einzelnen Bestimmungen sind folgende:

A. Bestimmungen des Wassergehaltes.

Nr. des Versuchs.	Analysirte Salzmengen.	Wasserverlust derselben nach dem Trocknen bei 100°.	Glühen.	Wassergehalt des Salzes in	
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	p.C.
1.	2,5396	0,2247	0,1068	0,3315	13,053
2.	3,1890	0,2757	0,1406	0,4163	13,054
3.	2,5281	0,2141	0,1157	0,3298	13,045
4.	1,9447	—	0,2530	0,2530	13,010
5.	4,2865	—	0,5582	0,5582	13,022
				Mittel	13,037

Zu den Bestimmungen Nr. 1, 2, 4 und 5 wurde Salz in ausgewählten ganzen Krystallen, bei Nr. 3 in gröblich *zerpulvertem* Zustande verwendet.

B. Baryt- und Wolframsäurebestimmungen.

Nr. des Versuchs.	Analysirte Salzmengen.	Gefundene Menge der schwefels. Baryterde.	Gefundene Menge der Wolframsäure.	Berechneter Gehalt an Baryterde.	Procentischer Gehalt des Salzes an: Baryterde.	Procentischer Gehalt des Salzes an: Wolframs.
	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.		
1.	3,8900	0,7370	2,8976	0,484170	12,447	74,488
2.	3,8131	0,7224	2,8404	0,474578	12,446	74,491
3.	3,2074	0,6088	2,3884	0,399949	12,470	74,465
4.	3,0712	0,5841	2,2874	0,383723	12,494	74,479
				Im Mittel	12,464	74,481

Für die Umrechnung der gefundenen schwefelsauren Baryterde in Baryterde diente das von Marignac und Pelouze festgestellte Atomgew. des Baryums (Ba = 68,6).

Die metawolframsaure Baryterde hat somit auf Grund dieser Bestimmungen folgende procentische Zusammensetzung:

Baryterde	12,464
Wolframsäure	74,481
Wasser	13,037
	99,982

Betrachtet man das analysirte Salz als zusammengesetzt nach der Formel:

$$BaO, 4WO_3 + 9 \text{ aq.},$$

so lässt sich das Aequivalentgewicht der Wolframsäure oder das Atomgewicht des Wolframmetalls aus den für die procentische Zusammensetzung gefundenen Zahlen in sehr verschiedener Weise ableiten, je nachdem man nämlich bald den Wasserbestimmungen, bald den Baryt- oder bald den Wolframsäurebestimmungen eine grössere Zuverlässigkeit oder auch gleichzeitig allen dreien einen für die Rechnung gleichen Werth beilegt.

Ohne auf derartige Berechnungen in erschöpfender Weise einzugehen, werde ich für jetzt nur kurz die Endresultate einiger derselben geben.

Leitet man nämlich zunächst nur aus den für das Salz gefundenen Wassermengen (= V), die sich unter A verzeichnet finden, das Aequivalentgewicht (= x) der Wolframsäure ab, so hat man:

$$V = 100. \frac{9\ aq.}{BaO + 4x + 9\ aq.},$$

oder wenn man für die chemischen Symbole deren Atomgewicht einsetzt:

$$V = 100. \frac{81}{76{,}6 + 4x + 81},$$

woraus sich

$$x = \frac{2025}{V} - 39{,}4$$

ergiebt.

Mit Hülfe dieser Formel berechnen sich nun aus den vorstehenden 5 Wasserbestimmungen für das Aequivalent der Wolframsäure folgende Werthe:

	Nr. des Versuchs.	Gefundener Wassergehalt des Salzes. p.C.	Aequivalentgewicht der Wolframsäure.
	1.	13,053	115,737
	2.	13,054	115,725
	3.	13,045	115,832
	4.	13,010	116,249
	5.	13,022	116,106
(I.)	Im Mittel	13,037	115,930

Das Mittel dieser Werthe, **115,930**, kommt der Zahl **116** so nahe, dass man letztere, aus welcher das Atomgewicht des Metalls zu $116 - 24 = 92$ folgt, unbedenklich dafür setzen kann.

Etwas andere Resultate erhält man jedoch, wenn man das Aequivalentgewicht (x) der Wolframsäure aus den procentischen Baryt- oder Wolframsäuremengen der Analysen ableitet; man findet nämlich in ähnlicher Weise, aus dem mittleren Barytgehalt (12,464)

(II.) $x = 114{,}243$;

aus dem mittleren Wolframsäuregehalte (74,481)

(III.) $x = 114{,}995$;

und ferner, wenn man beide Bestimmungen gleichzeitig in Rechnung bringt, nach der Portion:

$$BaO : WO_3 \text{ oder } 76{,}6 : x = 12{,}464 : \frac{74{,}481}{4}$$

(IV.) $x = 114{,}435$.

Aus den gefundenen analytischen Resultaten lässt sich somit der Schluss ziehen, dass das Aequivalentgewicht der Wolframsäure oder das Atomgewicht des Wolframmetalls innerhalb folgender (etwas abgerundeter) Zahlenreihen liegen muss:

	Aequivalentgewicht der Wolframsäure.	Atomgewicht des Wolframmetalls.
(I.)	116	92
(II.)	115	91
(III.)	114,5	90,5
(IV.)	114,25	90,25

Für diese verschiedenen Atomgewichte berechnet sich die procentische Zusammensetzung des analysirten Salzes unter Annahme der Formel:

$$BaO, 4WO_3 + 9\ aq.,$$

wie folgt:

	Berechnet				Gefunden im Mittel.
für	W = 90,25	= 90,5	= 91	= 92.	
Baryterde	12,464	12,443	12,403	12,323	12,464
Wolframsäure	74,357	74,399	74,482	74,646	74,481
Wasser	13,179	13,158	13,115	13,031	13,037
	100,000	100,000	100,000	100,000	199,900

Ich habe nun allen Grund, lediglich das aus den Bestimmungen des Wassergehaltes (I.) abgeleitete Atomgew.:

$$W = 92$$

als das richtige zu betrachten, da die Bestimmungen der Baryterde und der Wolframsäure wahrscheinlich mit einem constanten Fehler behaftet sind. Nimmt man nämlich an, dass bei der Zerlegung des Salzes die niederfallende schwefelsaure Baryterde eine geringe Menge Wolframsäure an sich reisst, so ist darin der Grund gegeben, wesshalb für die Barytbestimmungen zu hohe, für die der Wolframsäure dagegen zu niedrige Zahlen gefunden werden mussten. Auch erklärt sich dann gleichzeitig, wesshalb alle Analysen bei der procentischen Berechnung einen kleinen Verlust (von etwa 0,03 p.C.) nachweisen, trotzdem dieselben mit grosser Sorgfalt ausgeführt wurden.

Ohne nun meinen bisherigen Versuchen zur Feststellung des Atomgewichts des Wolframs einen grossen

Werth beilegen zu wollen, so glaube ich doch aus denselben folgern zu dürfen, dass den Angaben Riche's über diesen Gegenstand fehlerhafte Untersuchungen zu Grunde liegen müssen, was ich in nächster Zeit durch Veröffentlichung der Resultate einer neuen bereits begonnenen Reihe von Versuchen endgültig zu entscheiden hoffe.

Ueberblickt man die durch vorstehende Untersuchungen gewonnenen Resultate, so lassen sich aus denselben zunächst folgende allgemeine Schlüsse ziehen:

1) dass die Wolframsäure in zwei wesentlich von einander verschiedenen Modificationen auftritt;

2) dass die früher als zweifach-saure Salze (oder als Parawolframiate nach Laurent) bezeichneten Verbindungen der gewöhnlichen Modification der Wolframsäure nach der allgemeinen Formel:

$$3RO,7WO_3 + x\ aq.\ \text{oder besser}$$
$$2RO,3WO_3 + RO,4WO_3 + x\ aq.$$

zusammengesetzt sind; und

3) dass die als Metawolframsäure bezeichnete lösliche Modification der Wolframsäure nur eine Reihe sauer reagirender, meist sehr löslicher Salze nach dem allgemeinen Typus:

$$RO,4WO_3 + x\ aq,\ \text{(oder vielleicht richtiger:)}$$
$$(RO,3HO)4WO_3 + (x-3)\ aq.$$

zu bilden vermag.

Eine Vergleichung der Eigenschaften der gewöhnlichen Wolframsäure mit denen der Metawolframsäure berechtigt zu dem Ausspruche, dass auf dem ganzen Gebiete der Chemie nicht zwei hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften so prägnant unterschiedenen Modificationen einer und derselben Säure existiren, was sich aus folgender Zusammenstellung leicht ersehen lässt:

Eigenschaften und Verhalten der gewöhnlichen Wolframsäure.	*Metawolframsäure.*
Die wasserfreie Säure ist ein gelbes unlösliches Pulver.	Die Säure existirt nicht im wasserfreien Zustande.
Die Säure besitzt 2 unkrystallinische Hydrate, ein gelbes und ein weisses, beide in Wasser fast unlöslich und von kaum saurer Reaction.	Das Hydrat der Metawolframsäure krystallisirt in Quadratoktaëdern, die sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol sind; die farblose Auflösung zeigt eine stark saure Reaction gegen Pflanzenfarben.
Die Säure wird aus ihren Salzen durch die gewöhnlichen Mineralsäuren (ausgenommen Phosphorsäure) mit Leichtigkeit, sowohl in der Kälte als in der Wärme ausgefällt.	Chlorwasserstoff- und Salpetersäure können aus ihren Verbindungen durch Metawolframsäure abgeschieden werden. Erstere Säuren zerlegen nur nach längerem Kochen die Salze der letzteren, indem diese dann in die gewöhnliche Wolframsäure übergeht.
Die Alkalisalze dieser Säure sind nur zum Theil leicht löslich ($\dot{N}a$, $\dot{L}i$), zum anderen Theil sehr schwer löslich ($\dot{N}H_4$, $\dot{K}$).	Die entsprechenden Salze der Metawolframsäure sind dagegen alle in hohem Grade löslich; sie krystallisiren erst aus ihrer zur Syrupsdicke verdunsteten Lösung.
Die Verbindungen der Wolframsäure mit den Oxyden der Erden und Metalle sind sämmtlich unlösliche, meist unkrystallinische Niederschläge; sie sind nur durch doppelte Zersetzung darstellbar.	Fast alle Verbindungen der Metawolframsäure mit den basischen Oxyden der Erden und Metalle sind in Wasser leicht löslich und krystallisirbar. Sie können ausser durch doppelte Zersetzung auch durch directe Vereinigung der Componenten gebildet werden.

Eigenschaften und Verhalten der gewöhnlichen Wolframsäure.	*Metawolframsäure.*
Es wurde bisher vergeblich versucht, den Aethyläther dieser Säure darzustellen.	Der leicht darstellbare Aether dieser Säure gehört den Aethersäuren an.
Es besteht eine der Säure correspondirende Sulfosäure.	Der Metawolframsäure entspricht wahrscheinlich keine correspondirende Schwefelverbindung.
u. s. w.	

Ich glaube nun, dass man sämmtliche Salze der Wolframsäure nach diesen beiden Modificationen der Säure wird classificiren können, wenigstens habe ich im Verlaufe meiner Arbeiten keine Erscheinungen beobachten können, die einen zwingenden Grund abgeben, um mit Laurent die Existenz einer grösseren Anzahl von Modificationen für die Wolframsäure anzunehmen.

Was nun die von mir in der Einleitung dieser Arbeit aufgeworfenen Fragen anbelangt, so finden dieselben bis auf die Frage 2: „Ist die Wolframsäure eine einfache Säure und nicht etwa ein Gemenge sich sehr ähnlich verhaltender Säuren?“ im Verlaufe meiner Arbeit ihre Beantwortung. Für diese Frage aber bemerke ich nur kurz, dass alle meine Versuche, die Wolframsäure in verschiedenartige Säuren zu zerlegen nur dazu gedient haben, die Homogenität derselben nachzuweisen, worüber ich noch in einer besonderen demnächst erscheinenden Arbeit ausführlich berichten werde. Gleichzeitig werde ich dann die Resultate vielfacher, theilweise beendeter Untersuchungen über die Verbindungen der Metawolframsäure mit organischen Basen, über Sulfo-Wolframiate, sowie über diejenigen Salze, welche aus der Einwirkung kaustischer oder kohlensaurer Alkalien auf Metawolframiate hervorgehen (Isowolframiate nach Laurent), veröffentlichen.

XLIII.

Ueber die Zusammensetzung des Staurolithe.

Von

Rammelsberg.

(Aus d. Ber. d. Königl. preuss. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. März 1861.)

Längst schon hat der Staurolith das lebhafte Interesse der Mineralogen auf sich gelenkt, einmal durch seine Krystallform, sodann durch seine Zusammensetzung. Jene wurde von Weiss so gedeutet, dass sie aus Formen des regulären Systems entsprungen wäre, bei welchen eine physikalische Differenz in gewissen Richtungen sich eingesetzt hätte, allein trotz des grossen Interesses einer solchen Deduction haben spätere genauere Messungen gezeigt, dass es sich nur um Annäherungen an gewisse Neigungswinkel regulärer Formen handelt.

Die chemische Zusammensetzung des Staurolithe war, nachdem frühere Arbeiten von Vauquelin, Klaproth, Collet-Descotils, Thomson und Marignac sehr abweichende Resulsate geliefert hatten, in den Jahren 1844 und 1846 in H. Rose's Laboratorio mehrfach und insbesondere von Jacobson mit grosser Sorgfalt untersucht worden. Hieraus hatte sich das merkwürdige Resultat ergeben, dass von den drei Hauptbestandtheilen des Minerals die Kieselsäure von 27 bis 40 p.C., die Thonerde umgekehrt von 55 bis 44 p.C. differirte, während das Eisenoxyd immer zwischen 15 und 18 p.C. ausmachte. Jacobson hatte zugleich die interessante Bemerkung gemacht, dass das specifische Gewicht der Staurolithe um so kleiner ist, je reicher an Säure sie sind.

Auf Grund dieser Untersuchungen glaubte man bis jetzt, die Staurolithe seien Verbindungen von m At. $\frac{1}{3}(\frac{2}{3}\ddot{A}l + \frac{1}{3}\ddot{F}e)$ und n At. Kieselsäure, und nahm, um diese

zu erklären, theils zu der Annahme, Kieselsäure und Thonerde seien isomorph, oder richtiger: Silicate $\ddot{R}_m\ddot{S}i_n$ seien diess, seine Zuflucht, oder man stellte willkührlich einige einfache Silicate auf, durch deren Vereinigung in verschiedenen Verhältnissen die einzelnen Staurolithe entstanden sein sollten.

Das schon längst beobachtete constante Vorkommen der Magnesia im Staurolith brachte mich auf die Vermuthung, das Eisen sei theilweise oder ganz als *Oxydul* vorhanden, während alle Untersucher bisher es ohne weiteres als Oxyd genommen haben. Nachdem vorläufige Prüfungen mir gezeigt hatten, dass der Staurolith in der That überwiegend Eisenoxydul und nicht Oxyd enthält, habe ich eine Reihe von zehn Abänderungen vollständig analysirt, dabei auf die scharfe Trennung der drei Hauptbestandtheile besonders geachtet, das Eisenoxydul aber volumetrisch bestimmt.

I. Massachusets (wahrscheinlich von Chesterfield). Schwarz. Spec. Gew. = 3,772.

II. Gotthardt.

III. Ebendaher.

IV. Franconia, New-Hampshire. Dunkelbraun. Spec. Gew. = 3,764.

V. Goldenstein, Mähren. Braun. Spec. Gew. = 3,660—3,654.

VI. Litchfield, Connecticut. Schwarz. Spec. Gew. = 3,622.

VII. Airolo. (Von Jacobson untersucht.)

VIII. Lisbon, New-Hampshire. Gelbbraun. Spec. Gew. = 3,413.

IX. Bretagne.

X. Pitkäranta, Finland. Grosse graue Krystalle. Spec. Gew. = 3,265.

Einen Theil des Materials verdanke ich der gefälligen Mittheilung der Herren G. Rose und Tamnau.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kieselsäure	28,86	29,60	35,05	35,36	35,15
Thonerde	49,19	48,53	44,18	48,67	44,02
Eisenoxyd	3,20	4,25	5,21	2,27	0,88
Eisenoxydul	13,32	11,50	11,48	13,05	12,16
Manganoxydul	1,28	0,96	—	—	1,41
Magnesia	2,24	3,12	2,86	2,19	3,06
Glühverlust	0,43	0,76	0,95	0,27	1,27
	98,52	98,72	99,37	101,81	97,95

	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Kieselsäure	36,62	43,26	49,10	50,75	51,32
Thonerde	42,92	40,45	37,70	34,86	34,30
Eisenoxyd	1,85	2,40	—	2,86	—
Eisenoxydul	12,80	10,92	10,69	10,45	11,01
Manganoxydul	0,70	—	—	—	0,42
Magnesia	2,93	2,09	1,64	1,80	2,32
Glühverlust	1,00	0,45	0,68	0,38	0,59
	99,82	99,57	99,81	101,10	99,96

Diese Untersuchungen bestätigen die grossen Schwankungen, vorzüglich im Gehalt an Kieselsäure, deren Menge, in Uebereinstimmung mit älteren Versuchen, noch um 10 p.C. grösser gefunden wurde, als es bei den Analysen Jacobson's der Fall war. Sie zeigen aber auch, dass Staurolithe, denen man einen und denselben Fundort zuschreibt, durchaus nicht gleiche Zusammensetzung haben, wie die Beispiele vom Gotthardt, von Airolo und der Bretagne lehren.

Eine Berechnung des Sauerstoffs ergiebt, dass derjenige der Basen $\dot{R}$ und $\ddot{\ddot{R}}$ sich fast immer $= 1 : 6$ verhält, dass aber der Sauerstoff der Säure dann von nahe 4 bis 9 variirt, so dass der allgemeine Ausdruck des Staurolithe $(\dot{R}\ddot{\ddot{R}}_2)\ddot{S}i_n$ ist.

Hiernach umfasst der Staurolith eine ähnliche Gruppe isomorpher Verbindungen, wie der Feldspath, welcher auch nur als $(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})\ddot{S}i_n$ bezeichnet werden kann. Wenn die Analysen für die Zahl n keine sehr einfache Werthe geben, so dürfte der Grund darin liegen, dass einzelne Krystalle, ja vielleicht selbst einzelne Theile eines Krystalls eine verschiedene Zusammensetzung haben, weil, wie diess von den Gruppen des Glimmers und Turmalins bekannt ist, auch isomorphe Verbindungen, welche stöchiometrisch verschieden, wiewohl ähnlich sind, neben und über einander krystallisiren.

Der kleine, zuweilen selbst fehlende Gehalt an Eisenoxyd könnte die Vermuthung erregen, es sei diess überhaupt eine secundäre Bildung, der Staurolith ursprünglich nur ein Silicat von Thonerde und Eisenoxydul (Magnesia). Berechnet man unter dieser Voraussetzung die Sauerstoffproportionen, so findet man zunächst für $\dot{R}$ und $\ddot{A}l$ die

von $\frac{2}{3} : 3 = 2 : 9$, so dass also der gemeinsame Bestandtheil, gleichsam das Radical der Staurolithe, $= \dot{R}_2\ddot{Al}_3$ wäre. Die ganze Proportion bewegt sich zwischen den Extremen $\frac{2}{3} : 3 : 2 = 2 : 9 : 6$ und $\frac{2}{3} : 3 : 5 = 2 : 9 : 15$, mit Zwischengliedern, deren genaue Erkennung natürlich eben so schwer wie im ersten Fall ist. Die Staurolithformel ist aber nun: $(\dot{R}_2\ddot{Al}_3)\ddot{Si}_n$.

Um den einzelnen Staurolithen, auf Grund der Analysen, sogenannte rationelle Formeln zu geben, werden die drei einfachen Sättigungsstufen

$\dot{R}_4\ddot{Si}$ und $\ddot{\dot{R}}_4\ddot{Si}_3$

$\dot{R}_2\ddot{Si}$ und $\ddot{\dot{R}}_2\ddot{Si}_3$

$\dot{R}\,\ddot{Si}$ und $\ddot{\dot{R}}\,\ddot{Si}_3$

vollkommen ausreichen.

XLIV.

Nachträgliche Bemerkungen zu der Abhandlung: „Der Gasprüfer etc.“

Von

O. L. Erdmann.

In der Beschreibung meines Gasprüfers, dies. Journ. LXXX, 241, habe ich mich auf eine später zu veröffentlichende ausführlichere und mit Belegen versehene Beschreibung des Instruments bezogen. Diese ist nunmehr in den Sitzungsberichten der Königl. bayerischen Academie der Wissenschaften 1860 erschienen. Ich lasse hier die der Beschreibung beigegebenen *Belege* im Auszuge folgen, so weit nicht die darin enthaltenen Resultate schon in den früheren Abhandlungen, LXXX, 241 und LXXXI, 177, mitgetheilt sind.

I.

Bei Versuchen über Gasproduction, welche in der Leipziger Gasanstalt angestellt wurden, und über deren Resultate ich später Einiges veröffentlichen werde, wendete ich zu den photometrischen Versuchen zum Theil Flachbrenner aus Speckstein, sogen. Lavabrenner an, welche bei 1,5 Zoll Druck 4—4½ Cub.-F. per Stunde consumirten. Die geringste Verschiedenheit in der Breite des Schnittes äusserte bei der Anwendung des Brenners einen sehr merklichen Einfluss auf die Lichtwirkung desselben Gases. Ein solcher Brenner, welcher 4 Cub.-F. per Stunde consumirte, diente bei Prüfung eines Gases aus Zwickauer Steinkohlen und bewährte sich dabei sehr günstig. Als aus demselben Brenner sodann Gas aus Boghead-Kohle brennen sollte, erwies er sich für dieses Gas ganz unbrauchbar, er gab eine russende Flamme, und es musste, um die Leuchtkraft dieses Gases zur Geltung zu bringen, ein engerer Brenner von nur 3 Cub.-F. Consum benutzt werden, aus welchem das Gas der Zwickauer Kohle sehr unvortheilhaft mit grosser dunkler Basis der Flamme und geringer Lichtentwickelung brannte.

Auch bei Versuchen über die Leuchtkraft von Gasen aus verschiedenen Perioden der Gasentwickelung, wobei Argandbrenner angewendet wurden, habe ich wiederholt gefunden, dass das in der ersten Stunde entwickelte Gas mit einer trüben, rothen, zur Rauchbildung geneigten Flamme brannte und bei der photometrischen Prüfung geringere Leuchtkraft zeigte, als das Gas aus späteren Perioden. Wurden dann die Gase der verschiedenen Perioden, die von Stunde zu Stunde gesammelt waren, gemengt und das Leuchtvermögen des Gemenges bestimmt, so ergab sich dasselbe oft wesentlich grösser als das aus den Lichtstärken der Gemengtheile berechnete. Der Grund ist einfach der, dass die gewöhnlichen Brenner, welche die günstigste Einrichtung für die höchste Lichtentwickelung aus dem gewöhnlichen Gase — welches durch das Gemenge repräsentirt wird — besitzen oder doch besitzen sollen, nicht die geeignetsten sind für das an schweren

Kohlenwasserstoffen reichere, leichter Russ bildende Gas der ersten Periode.

Dieser für die Gastechnik hochwichtige Gegenstand ist auch von Herrn Professor Pettenkofer in einem Gutachten über die Leipziger Gasanstalt (s. Leipziger Tageblatt, ausserordentliche Beilage zu Nr. 92 vom Jahre 1860) hervorgehoben worden. Herr Prof. Pettenkofer sagt am angeführten Orte Folgendes: „Die Helligkeit von 13 Kerzen für eine Leipziger Gasflamme von 5,75 sächs. Cub.-F. in der Stunde setzt den geeigneten Brenner voraus. Ich habe, um dieses Resultat zu erhalten, aus mehreren Brennern denjenigen ausgewählt, welcher diese Gasmenge am vortheilhaftesten brannte. Mir wurden Brenner übergeben, welche dieses Gasquantum viel ungünstiger, nur bis zu 9 Kerzen Helligkeit brannten. Ich glaube bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen zu müssen, dass die Gastechniker alle Sorgfalt darauf verwenden sollten, die geeignetsten Brenner für verschiedenes Consum, gemäss der durchschnittlichen Beschaffenheit ihres Gases, zu suchen und den Consumenten in die Hand zu geben. Wo diess geschieht, kann die Selbsttäuschung mit sogenannten Sparbrennern nicht um sich greifen, und man kann sicher darauf rechnen, dass dort, wo sie Boden finden, das Publikum von der Gasdirection nicht die für das specielle Gas geeigneten einfachen Brenner erhält oder auch nicht verlangt u. s. w.“

Ich kann mich diesen Aeusserungen im Allgemeinen nur vollkommen anschliessen. Die sogenannten Gassparer u. s. w. haben alle nur die Wirkung, den Luftzutritt zur Flamme zu vermindern und demzufolge die glühenden Kohletheilchen, welchen die Flamme ihre Leuchtkraft verdankt, länger unverbrannt in der Flamme schwebend zu erhalten. Ihre günstige Wirkung ist unter Umständen unleugbar und sie können den Fehlern in der Einrichtung der Brenner und anderen ungünstigen Verhältnissen entgegenwirken. So strömt z. B. in Leipzig das Gas in Folge der den Verhältnissen nicht mehr entsprechenden Dimensionen der Röhren im Allgemeinen unter zu starkem Drucke aus, und in Folge der raschen Einströmung in die

Luft verbrennt das Gas aus manchen Brennern zu schnell und vollständig. In diesem Falle kann ein sogenannter *Gassparer* (Patent New-York A. C.) d. i. ein breiter auf den Glascylinder des Argandbrenners aufgesetzter durchlöcherter Ring, welcher den Luftzug mindert, sich nützlich beweisen. In der That habe ich gefunden, dass die Leuchtkraft einer 2 Zoll hohen Argandflamme beim Aufsetzen eines solchen Sparers von 9 auf 11 Lichtstärken stieg. Als ich aber die Flamme vergrösserte, so dass das Missverhältniss zwischen der Menge des Gases und der zuströmenden Luft aufgehoben wurde, zeigte der Gassparer keine Wirkung mehr. Dieselbe Bewandniss hat es mit den Zwillingsbrennern. Hat man zwei kleine flache Gasflammen aus engen Schnitten neben einander brennend auf der einen Seite eines Bunsen'schen Diaphragma mit der Normalkerze ins Gleichgewicht gesetzt, und neigt man sodann diese Flammen mit den oberen Rändern gegen einander, so dass sie nur eine Flamme bilden, so ist sofort das Gleichgewicht mit der Normalkerze aufgehoben und das Leuchtvermögen der Doppelflamme ist gewachsen. Jedenfalls würde aber das gleiche Leuchtvermögen von dem Gase in einem einfachen Brenner mit weiterem Schnitte ebenfalls entwickelt werden. Immer wird es darauf ankommen, nicht mehr Luft mit dem brennenden Gase sich mischen zu lassen, als nothwendig ist, die Temperatur auf den Punkt zu erhöhen, bei welchem der ausgeschiedene Kohlenstoff des Gases in der Flamme lebhaft glühen und Licht reflectiren kann.

Andererseits muss man aber auch vermeiden, sich der Grenze allzu sehr zu nähern, bei welcher die Flamme zu russen beginnt, d. h. bei welcher die ausgeschiedenen Kohlenstofftheilchen nicht mehr zum lebhaften Glühen gelangen und endlich sogar unverbrannt entweichen. Hat eine Gasanstalt die für eine gewisse Qualität ihres Gases geeignetsten Brenner ausgemittelt, so muss sie bemüht sein, in dieser Qualität so wenig als möglich Schwankungen eintreten zu lassen. Ich habe hier wiederholt die Erfahrung gemacht, dass man die Flammen „trübe und roth" fand, während der Gasprüfer einen ungewöhnlich hohen

Gehalt des Gases anzeigte, z. B. 37—38°. An einem Abende dagegen, an welchem der Prüfer nur 33° gab, erschienen mehreren von mir befragten Personen die Flammen weiss. Offenbar ist die Brennereinrichtung letzterem Gehalte, bei dem stattfindenden Drucke, angemessen, dem höheren nicht. In dieser Beziehung wird der Gasprüfer in Verbindung mit photometrischen Bestimmungen den Gastechniker bei der Wahl der Brenner leiten müssen.

Da die Ergebnisse der photometrischen Bestimmungen wenigstens eben so sehr von der Beschaffenheit der Brenner als von der des Gases abhängen, habe ich ganz davon abgesehen, die Angaben des Gasprüfers auf Lichtstärken zu beziehen und nur durch wenige später mitzutheilende Versuche mich überzeugt, dass eine solche möglich ist, insofern für jedes Gas der *geignete* Brenner ausgemittelt wird.

Die im Folgenden erwähnten photometrischen Bestimmungen sind mit dem Bunsen'schen Photometer ausgeführt. Zur Vergleichung dienten Stearinkerzen (5 Stück per Pfund), welche per Stück in der Stunde 8,95 Grm. verbrannten. Die Flamme wurde $1\frac{1}{2}$ Zoll sächs. = circa 36 Mm. hoch erhalten, aber in der Regel die Vergleichung nicht mit der Kerze angestellt, sondern dieselbe durch eine Gasflamme von gleicher Wirkung ersetzt*). Da es sich nur um die Gewinnung von Verhältnisszahlen handelte, war die angewendete Methode genügend, wenn sie nur immer auf ganz gleiche Weise benutzt wurde.

II.

Man pflegt das specifische Gewicht des Leuchtgases aus den Ausströmungsgeschwindigkeiten des Gases in Vergleich mit atmosphärischer Luft nach dem Gesetze zu berechnen, dass die Quadrate der Ausströmungszeiten zweier

*) Beiläufig sei hier bemerkt, dass die englischen Normalkerzen durchaus nicht immer von gleicher Beschaffenheit und überdiess oben wesentlich schwächer als unten sind. Der obere Durchmesser einer solchen Kerze fand sich = 20.5 Mm., der untere 22 Mm. Ein 10 Mm. langes Stück vom oberen Ende enthält demnach 322 Cub.-Mm., *ein Gleiches* vom unteren Ende 345 Cub.-Mm.

Gase direct proportional sind den Dichten derselben. Bei einer grossen Anzahl von Versuchen, in welchen die Dichten von Leuchtgasen mittelst des auf das angegebene Princip gegründeten Blochmann'schen Apparates bestimmt wurden, habe ich die Ueberzeugung gewonnen, dass die Ermittelung der Dichten nicht mit Sicherheit zur Werthsbestimmung des Leuchtgases dienen könne. Einige Belege hierzu werde ich unter Nr. III. bei Vergleichung der Angaben meines Gasprüfers mit photometrischen Bestimmungen mittheilen.

Bei meinen oben erwähnten Versuchen, bei welchen auch die anzuführenden Ergebnisse erhalten wurden, wendete ich keinen Exhaustor an. Wo Exhaustoren in den Gasanstalten eingeführt sind, können diese Veranlassung dazu werden, dass sich dem Gase bedeutende Mengen von Stickstoff beimengen, denn wenn der Exhaustor bei Anwendung von Thonretorten so kräftig wirkt, dass er eine Verdünnung der Luft in der Retorte gegen Ende der Vergasung bewirkt, so saugt er durch die Risse der Retorte Luft aus dem Feuerraume und mischt diese dem Leuchtgase bei. Ich habe in der hiesigen Gasanstalt an dem aus einer Retorte in den Condensator führenden Gasableitungsrohre einer Retorte ein Manometer anbringen lassen. Bei Beobachtung desselben ergab sich, dass zwar im Beginne der Gasentwickelung, während das Manometer 5 Zoll Unterdruck im Condensator anzeigte, noch ein Ueberdruck bis zu mehreren Zollen in der Retorte selbst stattfand, dass aber gegen Ende der Entwickelung ein Unterdruck in der Retorte bis über 1 Zoll eintrat, der auch durch rascheren Gang der Dampfmaschine noch bedeutend vermehrt werden konnte. Es ist klar, dass unter solchen Umständen der Exhaustor Stickstoff und Kohlensäure in die Retorte saugen und das Gas verunreinigen musste. Der hohe Stickstoffgehalt, welchen mehrere zuverlässige Analysen von Leuchtgasen nachweisen, hat vielleicht zum Theil in der Wirkung von Exhaustoren in Verbindung mit Thonretorten seinen Grund.

III.

Ich hatte ein Exemplar des von Herrn Prof. Heintz in Halle construirten Verbrennungsapparates zur organischen Elementaranalyse — welchen ich beiläufig als sehr praktisch empfehlen kann — durch Vermittelung des Erfinders aus Halle erhalten. Herr Prof. Heintz hatte denselben selbst in Halle geprüft und gut befunden. Als ich ihn aber hier in Gebrauch nehmen wollte, zeigten sich die Flammen stark leuchtend, es mussten die Ausströmungsöffnungen für das Gas zum Theil verstopft, die übrigen enger gemacht werden, worauf erst der Apparat sehr gute Wirkung gab. Offenbar musste das hier angewendete Gas besser, d. h. reicher an schweren Kohlenwasserstoffen sein, als das, womit der Apparat früher geprüft worden war. Diese Erfahrung bildete den Ausgangspunkt der Versuche, welche mich zur Construction eines auf das Princip der Luftbeimischung gegründeten Instrumentes zur Prüfung des Leuchtgases führten.

Ich will in Folgendem einige Reihen von Versuchen mittheilen, welche bei Anwendung der oben beschriebenen Einrichtung des Apparates erhalten worden sind und dieselbe rechtfertigen mögen.

A.

Vergleichung der Angaben des Gasprüfers mit photometrischen Bestimmungen.

Zu diesen Versuchen dienten zwei Apparate, welche engere Schlitze hatten als diejenigen, welche ich gegenwärtig benutze. Ich führe diess an, weil die erhaltenen Zahlen nicht mit den Graden der jetzt von mir angenommenen Scala verglichen werden können. Beide stimmten sogar unter einander nicht überein. Es ist diess aber gleichgültig, da es nur darauf ankam, Verhältnisszahlen bei jedem einzelnen Versuche zu erhalten.

*Leuchtgas aus Zwickauer Steinkohlen**).

Product der 1. Stunde.

Spec. Gew.: 0,579.

Photometrische Bestimmung, bei einem Consum von 3 Cub.-F. sächs. und 1,5 Z. Druck: im Mittel 18,3 Lichtstärken.

Gasprüfer: im Mittel 62°.

Product der 2. Stunde.

Spec. Gew.: 0,567.

Photometrische Bestimmung: 16,9 Lichtstärken.

Gasprüfer: im Mittel 56,3°.

Product der 3. und 4. Stunde.

Spec. Gew.: nicht bestimmt.

Photometrische Bestimmung im Mittel: auf 3 Cub.-F. Consum reducirt: 12 Lichtstärken.

Gasprüfer: 41°.

Die gefundenen Lichtstärken stehen zu einander ganz nahe in dem Verhältniss der beobachteten Grade des Gasprüfers.

Lichtstärken: 18,3 : 16,9 : 12.

Gasprüfer: 62 : 56,3 : 41.

Die aus den ersten Stunden berechneten Zahlen für die beiden folgenden würden sein:

62 : 57 : 40,6.

Leuchtgas aus Zwickauer Kohlen.

Product der 1. Stunde.

Spec. Gew.: 0,64.

Photometrische Bestimmung bei 4 Cub.-F. Consum und 1,5 Z. Druck 21,05 Lichtstärken.

Gasprüfer. Bei dieser und der folgenden Versuchsreihe diente ein Prüfer mit anderer Scala als bei der vorhergehenden; Mittel: 80,25°.

---

*) Zu den photometrischen Versuchen wurden immer die für jedes Gas passendsten Brenner ausgesucht und das Consum auf das angegebene reducirt.

Product der 2. Stunde.

Spec. Gew.: 0,58.

Photometrische Bestimmung auf 4 Cub.-F. reducirt: 21,7 Lichtstärken.

Gasprüfer: Mittel 83.

Product der 3. Stunde.

Spec. Gew.: 0,42.

Photometrische Bestimmung. Consum auf 4 Cub.-F. sächs. 9 Lichtstärken. (?)

Gasprüfer: 39°.

Lichtstärken: 21 : 21,7 : 9.

Gasprüfer: 80 : 83 : 39.

Die für die zweite und dritte Stunde berechneten Zahlen würden sein:

82,6 : 36.

Leuchtgas, erhalten aus 120 *Pfd. Zwickauer und* 30 *Pfd. Boghead-Kohle.*

Product der 1. Stunde.

Spec. Gew.: 0,71.

Photometrische Bestimmung: (3 Cub.-F. Consum bei 1 Z. 5 L. Druck) 22,7 Lichtstärken.

Gasprüfer: 96°.

Product der 2. Stunde.

Spec. Gew.: 0,62.

Photometrische Bestimmung: Mittel, 23,3 Lichtstärken.

Gasprüfer: 97,5*).

Product der 3. Stunde.

Spec. Gew. 0,44.

Photometrische Bestimmung: 8,88 Lichtstärken.

---

*) Der Umstand, dass meist das Product der zweiten Stunde sich besser als das der ersteren ergab, kann zum Theil darin liegen, dass die Gase in einem grossen Versuchsapparate dargestellt wurden, der für jeden Versuch mit neuem Reinigungsmaterial versehen wurde und wahrscheinlich in der ersten Stunde noch nicht frei von atmosphärischer Luft war.

Gasprüfer: 38,5.
Lichtstärken: 22,7 : 23,3 : 8,9.
Gasprüfer: 96 : 97,5 : 38,5.
Berechnung nach der Lichtstärke der 1. Stunde:
98,5 : 37,6.

B.

Die Scala des Gasprüfers.

Die Grade der Scala drücken keine absoluten Werthe
ıs. Der Spalt durch welchen die Luft eintritt, ist überall
eich weit, die Länge der Oeffnung giebt das Maass der
ıft, welche zur Flamme tritt, und die Grade der Scala
ıben bei der Prüfung von Leuchtgasen nur die relativen
erthe desselben an, unter der Voraussetzung, dass die
ır Zerstörung des Leuchtvermögens erforderliche Luft-
enge diesem Leuchtvermögen direct proportional sei.
ese Voraussetzung musste durch Versuche mit Mischun-
ın brennbarer Gase in bekannten Verhältnissen geprüft
ırden, und sie hat sich dabei sehr annähernd als richtig
wiesen.

Zur Herstellung der Gasmenge diente ein circa 12000 C.C.
ssendes Gasometer, dessen Einrichtung ich Bd. LXXXI,
177 angegeben habe.

1) *Leuchtgas mit ölbildendem Gas.*

Das hiesige Leuchtgas forderte in den Monaten März
ıd April 1860, in welchen ich das Gas oft geprüft habe,
ın 35—37 Grade Spaltöffnung. Ich drücke diese Be-
haffenheit aus, indem ich ein Gas als 35—37grädig etc.
ler als Gas von 35° u. s. w. bezeichne.

Mit Leuchtgas, dessen Grädigkeit jeden Tag bestimmt
ıd nach seinem Gehalte in Rechnung gebracht wurde,
ischte ich reines ölbildendes Gas. Die Bereitung des-
lben geschah nach Mitscherlich's Verfahren durch
nleiten von Alkoholdampf in ein Gemenge von 100 engli-
her Schwefelsäure mit 30 Wasser bei 160—162°. Das
as wurde nach Liebig's Vorschrift durch Schwefelsäure
ın etwa vorhandenem Aetherdampf gereinigt, wobei die
chwefelsäure sich nicht unbedeutend bräunte. Das Gas

wurde durch ein Gemenge von rauchender mit wasserfreier Schwefelsäure vollständig absorbirt, was mit ölbildendem Gase, das nach anderen Methoden bereitet wurde, nie der Fall war.

95	Leuchtgas	von	35°	mit	5	ölbildendem	Gas	gab	38,5°.
90	„	„	35°	„	10	„	„	„	42,7°.
87,5	„	„	36°	„	12,5	„	„	„	45,2°.
85	„	„	35°	„	15	„	„	„	46,5°.
80	„	„	35°	„	20	„	„	„	50,3°.

Die angegebenen Zahlen sind Mittelzahlen, welche immer aus 3—5 Versuchen berechnet wurden, die um höchstens 1° differirten. Berechnet man aus diesen Zahlen den Wirkungswerth des ölbildenden Gases, so ergiebt sich derselbe im Mittel für je 5 p.C. ganz nahe = 5,5°; wie folgende Vergleichung obiger gefundener Zahlen mit den berechneten zeigt:

Gefunden.	Berechnet.
38,5	38,7
52,7	42,5
45,2	45,3
46,5	46,2
50,3	50,0

Man sieht, dass eine überraschende, fast vollkommene Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung stattfindet. Die Bruchtheilgrade habe ich angeführt, wie sie sich aus der Berechnung ergaben; die Beobachtung ist nur in besonders günstigen Fällen bis auf ½° genau auszuführen.

2) *Leuchtgas mit Wasserstoffgas.*

Wie in der vorhergehenden Versuchsreihe die Leuchtkraft von Leuchtgas durch Zusatz von ölbildendem Gas erhöht wurde, so wurde sie in den folgenden Versuchen durch Zusatz von Wasserstoffgas vermindert, um zu sehen, ob auch bei geringhaltigen Gasen noch die beobachtete Proportionalität stattfinde. Die gefundenen Zahlen sind auch hier wie überall Mittelzahlen.

	Gef.	Berechn.
90 Leuchtgas von 38° mit 10 Wasserstoffgas gaben	34,1°,	34,2°.
80 Leuchtgas von 36° mit 20 Wasserstoffgas gaben	29,2°,	28,8°.
70 Leuchtgas von 36° mit 30 Wasserstoffgas gaben	26,5°,	25,2°.
60 Leuchtgas von 36° mit 40 Wasserstoffgas gaben	24°,	21,6°.

Die beiden letzten Versuche sind mit Mischungen angestellt, die nicht mehr als Leuchtgase betrachtet werden können. *Unter 28° sind, wie sich hier so wie bei anderen Mischungen ergeben hat, die Messungen nicht mehr mit gleicher Schärfe wie bei reicheren Gasen möglich*, und zwar um so weniger, je minder leuchtend die Flammen sind. Die ersten Versuche zeigen die gleiche Proportionalität, wie sie sich in der ersten Reihe herausgestellt haben.

3) *Versuche mit decarburirtem Gas.*

Unter decarburirtem Gas verstehe ich ein Leuchtgas, welchem durch ein Gemisch von rauchender mit wasserfreier Schwefelsäure die leuchtenden Bestandtheile mehr oder weniger vollständig entzogen sind. Ich erhielt dasselbe, indem ich Leuchtgas zuerst durch eine Bunsen'sche Waschflasche, die mit Schwefelsäure gefüllt war und dann durch mehrere mit Bimsteinstücken und Schwefelsäure gefüllte Uförmige Röhren gehen liess. Wenn das Gas auf diese Weise vollständig oder fast vollständig der schweren Kohlenwasserstoffe beraubt ist, zeigt dasselbe am Prüfer 20—21°. Die Flamme hat aber keine scharfe Begrenzung, die Einstellung der Höhe, so wie die Beobachtung des Verschwindens der Leuchtkraft sind schwierig und nicht sicher. Mischungen von solchem Gas mit kleineren Mengen von ölbildendem Gas gaben desshalb keine genügenden Resultate.

80 decarburirtes Gas von ca. 21° mit 20 ölbildendem Gas gab 39°, berechnet 38,8°.

70 decarburirtes Gas von ca. 21° mit 30 ölbildendem Gas gab 48°, berechnet 47,7°.

60 decarburirtes Gas von ca. 21° mit 40 ölbildendem Gas gab 57—58°, berechnet 57,6°.
Letzter Versuch nicht genau, die Flamme ist zuckend und zum Zurückschlagen geneigt.

Zu den folgenden Versuchen wurde ein schneller durch die Säure geleitetes, weniger vollständig decarburir. Gas verwendet. Dasselbe zeigte 27—28°.

95 decarburirtes Gas + 5 ölbildendem Gas gaben 31°, berechnet 31,3°.

90 decarburirtes Gas mit 10 ölbildendem Gas gaben 37°, berechnet 36,7°.

70 Leuchtgas von 36° mit 30 decarburirtem Gas gab 33,6°, berechnet 30,3°.

4) *Oelbildendes Gas mit Wasserstoffgas.*

Mischungen von Wasserstoff mit ölbildendem Gas gaben keine grosse Schärfe; die Mischung muss mindestens 20 p.C. ölbildendes Gas enthalten, um eine gut begrenzte Flamme zu bilden. Die folgenden Zahlen sind die Mittel zahlreicher in mehreren Reihen angestellter Versuche, die indessen nicht sehr nahe übereinstimmten.

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf den durch die Versuchsreihe 1 gefundenen Wirkungswerth des ölbildenden Gases.

99 Wasserstoff mit 20 ölbildendem Gas (23—27°) Mittel 24,3, berechnet 22°.

75 Wasserstoff mit 25 ölbildendem Gas (28—29°) Mittel 28,5, berechnet 27,5°.

70 Wasserstoff mit 30 ölbildendem Gas (34—38°) Mittel 36,4, berechnet 33°.

60 Wasserstoff mit 40 ölbildendem Gas (34—38°) Mittel 36,3, berechnet 44°.

50 Wasserstoff mit 50 ölbild. G., bei ungefähr 56 schlägt die Flamme zurück, ohne noch vollständig lichtlos zu sein.

Man sieht, dass besonders bei den an ölbildendem Gas ärmeren Mischungen im Verhältniss zu viel Sauerstoff zur Verbrennung von Wasserstoff verwendet und dadurch die Proportionalität gestört wird.

5) *Sumpfgas.*

Die Versuche mit decarburirtem Leuchtgase hatten gezeigt, dass dasselbe mehr Luft zur vollständigen Zerstörung seiner Leuchtkraft brauchte, als eine Mischung von ölbildendem Gas mit Wasserstoff von gleicher Leuchtkraft. Ein decarburirtes Gas zeigte z. B. 22°. Diess würde einer Mischung von Wasserstoff mit 18 p.C. ölbildendem Gas entsprechen, aber eine oberflächliche Vergleichung zeigt, dass letztere Mischung ein weit grösseres Leuchtvermögen als das decarburirte Gas besitzt. Daraus ging hervor, dass das Sumpfgas, welches im decarburirten Gas enthalten ist, nicht mit ölbildendem Gase verglichen oder auf eine Mischung von ölbildendem Gase mit Wasserstoff von gleichem Kohlenstoffgehalte als das Sumpfgas reducirt werden kann.

Reines Sumpfgas, durch Erhitzen von essigsaurem Natron mit Kalk erhalten, brennt im Gasprüfer mit einer Flamme, die keine scharfe Begrenzung zeigt, indem sie von einer kaum sichtbaren Hülle umgeben ist. Die Höhe ist demnach nicht genau zu bestimmen. Ebenso ist nach dem Aufdrehen des Spaltes die innere Flamme nicht scharf gesondert und das Verschwinden des letzten Scheines über dem schwer erkennbaren inneren Kegel schwierig zu beobachten. Das gefundene Mittel der Beobachtungen war 26°. Diess würde einer Mengung von mindestens 20 p.C. ölbildendem Gase mit Wasserstoff entsprechen. Als aber die Leuchtkraft von Sumpfgas mit der einer Mischung von 20 p.C. ölbildendem Gas und 80 Wasserstoff verglichen wurde, wobei ich die Gase aus Bunsen'schen Lampen, deren Luftlöcher verstopft waren, mit gleich hohen Flammen brennen liess, ergab sich, dass Sumpfgas 5 Zoll, die Mischung aber 18 Zoll vom Diaphragma brennen musste, um das Gleichgewicht herzustellen. Demnach ist das Leuchtvermögen einer Mischung von 20 ölbildendem Gas mit 80 Wasserstoff mindestens 13 Mal grösser als die des Sumpfgases, obwohl letzteres die procentische Zusammensetzung eines Gemenges aus gleichen Raumtheilen Wasserstoff und ölbildendem Gas besitzt. Hiernach wird man

Frankland's Ansicht beistimmen müssen, dass das Sumpfgas in der Praxis als beinahe nicht leuchtendes Gas angesehen werden könne. Zu dem gleichen Resultate ist Pettenkofer gelangt bei Gelegenheit der Untersuchung des Gases der Adelheidsquelle. Siehe die Abhandlungen der mathem. phys. Classe der Königl. bayer. Acad. 6. Bd. I. Abth. (in der Reihe der Denkschriften der XXV. Bd. p. 115).

Mischungen von Sumpfgas mit Wasserstoff gaben nur unsichere Resultate, z. B.:

60 Sumpfgas mit 30 Wasserstoff zwischen 17—15°, berechnet 15,5°.

50 Sumpfgas mit 50 Wasserstoff ungefähr 16°, ber. 13°.

Leuchtgas mit Sumpfgas gemischt gab folgende Resultate, welche zeigen, dass in einer Mischung beider die Gemengtheile ihre Wirkungswerthe nicht ändern.

90 Leuchtgas von 35° mit 10 Sumpfgas gab im Mittel von 4 Versuchen 34°, berechnet 34,1°.

80 Leuchtgas von 39° mit 20 Sumpfgas gab im Mittel von 4 Versuchen 38°, berechnet 36,6°.

60 Leuchtgas von 35° mit 40 Sumpfgas gab schlechte schwer vollständig zu entleuchtende Flamme — bis gegen 35°, berechnet 31,4°.

Als letztere Mischung photometrisch in der oben bei der Mischung von Sumpfgas mit Wasserstoff beschriebenen Weise, welche freilich nur ein annäherndes Resultat geben konnte, mit Leuchtgas verglichen wurde, ergab sich das Verhältniss des Leuchtgases (7,5 Zoll) zur Mischung (6 Zoll) = 1,5 : 1.

Wenn das Sumpfgas gar nicht leuchtete, würde die berechnete Leuchtkraft des Gemenges 1,6 : 1 geben. Die Differenz ist offenbar Versuchsfehler und der Versuch ist ein weiterer Beweis für die überaus geringe fast = 0 zu setzende Leuchtkraft des Sumpfgases.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass das Sumpfgas in die Angaben des Gasprüfers einen Fehler bringt. Es ist darnach unmöglich, die Leuchtwerthe verschiedener Gase etwa in Procenten an ölbildendem Gas auszudrücken, denn 100 Sumpfgas würden dem Prüfer zufolge entspre-

chen 22 ölbildendem Gas, demnach 30 p.C. in einem Leuchtgase als 6,5 p.C. ölbildendes Gas berechnet werden, während ihr Leuchtwerth kaum der von 0,5 p.C. ölbildendem Gas ist.

Wenn aber auch hiernach die Scalentheile des Instrumentes keine absoluten Werthe, z. B. nicht das Aequivalent an ölbildendem Gase ausdrücken können, so kann doch der Prüfer dienen, die *relativen* Werthe verschiedener Leuchtgase zu bestimmen. Das Folgende wird darthun, wie gering der Fehler nur sein kann, welchen hierbei das Sumpfgas veranlasst.

Vergleicht man die nach zuverlässigen Methoden ausgeführten Analysen von Leuchtgasen, abgesehen von Wassergasen und Holzgas, so ergiebt sich, dass der Gehalt derselben an Sumpfgas nicht sehr wechselnd ist, dass er nur zwischen 35 und 45 p.C. schwankt. Im Mittel aus Frankland's Analysen (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXII.) von Leuchtgasen aus den verschiedensten englischen Steinkohlen (Bogheadkohle ausgenommen) so wie aus Landoldt's Analysen des Heidelberger Gases (über die chemischen Vorgänge in der Flamme des Leuchtgases etc., Habilitationsschrift etc. Breslau 1856) und aus Wunder's Analysen von Gasen aus Zwickauer Steinkohlen (dies. Journ. LXXX, 231) ergiebt sich ein durchschnittlicher Gehalt von 40 p.C. Sumpfgas im Steinkohlengase. Nimmt man nun diesen Gehalt als den normalen an, so kann der Fehler in der Werthsbestimmung eines Leuchtgases, der durch einen grösseren oder geringeren Gehalt desselben an Sumpfgas herbeigeführt wird, nur sehr gering ausfallen. Enthält z. B. das Gas 10 p.C. mehr Sumpfgas, also 50 p.C., was kaum vorkommen wird, so würde diess am Gasprüfer 2,5° zu viel geben und umgekehrt. So würde das von Frankland analysirte Gas aus Pelton-Kohle, welches ungewöhnlich wenig Sumpfgas, nämlich 32,9 p.C. enthält, um 1,8° zu gering am Gasprüfer erscheinen. Es möchten diess die ungünstigsten Fälle sein. In der Regel werden nur die an schweren Kohlenwasserstoffen reichen Gase einen den angenommenen Durchschnitt übersteigenden Gehalt an Sumpfgas enthalten, und diese würden demnach

um etwas zu gut erscheinen. Die geringhaltigen an Wasserstoff reichen Gase, wie diejenigen aus den letzten Perioden der Destillation werden dagegen um etwas zu gering erscheinen, wenn nicht dieser Fehler durch den unter A hervorgehobenen Umstand, dass wasserstoffreiche Flammen zu viel Luft fordern, aufgehoben wird.

Für Wassergase und Holzgas wird natürlich die Scala des Gasprüfers modificirt und es werden die Angaben reducirt werden müssen, da diese Gase geringere Menge von Sumpfgas enthalten.

Es bedarf übrigens nur einer nicht sehr umständlichen Modification in der Anwendung des Gasprüfers, *um den Sumpfgasfehler ganz zu umgehen und die Procente an ölbildendem Gas zu ermitteln, welchen die Leuchtkraft eines Gases entspricht.* Das Verfahren habe ich in diesem Journal, LXXXI, 177, beschrieben.

Man braucht dazu 2 Gasometer; aber auch nur mit einem unter möglichst gleichem Drucke niedergehenden Gasometer kann die Bestimmung, wenn auch weniger einfach, geschehen. Nachdem nämlich die Grädigkeit eines Leuchtgases bestimmt ist, wird ein Theil desselben über Quecksilber in einer graduirten Röhre abgemessen und darin nach Bunsen's Methode (Gasometrische Methoden p. 59 u. 109) durch eine mit Schwefelsäure getränkte Kokkugel das Volumen der schweren Kohlenwasserstoffe bestimmt. Hierauf wird ein hinreichendes Volumen des Gases langsam durch das beschriebene System absorbirender Röhren in das Gasometer geleitet, um ihm die schweren Kohlenwasserstoffe zu entziehen, und, wenn diess geschehen, das Gas auf seine Grädigkeit geprüft. Die Berechnung wird mit Berücksichtigung des gefundenen Volumens der schweren Kohlenstoffe in der oben angegebenen Weise geführt.

6) *Kohlenoxyd.*

Um einen etwaigen Einfluss des in kleiner Menge in dem Leuchtgase enthaltenen Kohlenoxydes kennen zu lernen, wurden folgende Versuche angestellt.

90 Leuchtgas von 37° mit 10 Kohlenoxyd gaben 33,5°, berechnet 33,3°.

50 Sumpfgas, 25 Wasserstoff und 25 Kohlenoxydgas gaben keine gute Flamme, sie zeigte 13—14°, berechn. 13°.

Diese Versuche beweisen, dass das Kohlenoxyd keine störende Wirkung äussert.

7) *Stickgas.*

Um keines der mitwirkenden Elemente zu übergehen, habe ich auch über den Einfluss des Stickgases, welches in so grosser Menge in die Flamme eingeführt wird, einige Versuche angestellt.

Das Stickgas wurde nach Corenwinder's Methode durch Erwärmen einer Lösung von salpetrigsaurem Kali mit Salmiak bereitet.

80 Stickgas mit 20 ölbild. Gas gaben am Gasprüfer 13°.
70 „ „ 30 „ „ „ „ „ 25°.
60 „ „ 40 „ „ „ „ „ 36°.

Die Flammen der beiden letzten Mischungen waren trübe aber sehr scharf begrenzt und zu genauer Einstellung besonders geeignet. Beim Oeffnen des Schlitzes bildet sich ein schöner innerer Kegel, dessen leuchtende Spitze sehr bestimmt verschwindet. Es gilt diess vorzüglich von der Mischung aus 60 Stickgas mit 40 ölbildendem Gas. In sieben Versuchen mit zwei verschiedenen Gasgemengen wurden immer genau 36° gefunden, ich möchte desshalb diese Mischung zur Feststellung eines Ausgangspunktes für die Scala des Instruments sowie zur Prüfung eines solchen auf die genaue Uebereinstimmung mit dem Originale meines Gasprüfers besonders empfehlen*).

Die bei den Versuchen mit Mischungen aus ölbildendem Gas und Stickstoff erhaltenen Zahlen zeigen keine Proportionalität.

Das gefundene Verhältniss von Mischungen mit 20, 30

*) Man hat dabei den Punkt festzuhalten, bei welchem *in ganz ruhiger Luft* der letzte Schein über dem inneren Kegel verschwunden ist, während er bei der geringsten Luftbewegung momentan über dem Kegel wieder erscheint.

und 40 p.C. ölbildendem Gas ist 13 : 25 : 36, das aus der ersten Zahl berechnete müsste 13 : 19,5 : 26 — oder umgekehrt das aus der letzten berechnete 36 : 27 : 17 sein. Es erklärt sich der Mangel an Uebereinstimmung sehr leicht daraus, dass der in die Flamme von ihrer Aussenfläche eindringende Sauerstoff hier nur ölbildendes Gas und nicht wie bei den Mischungen mit Leuchtgas und Wasserstoff noch ein anderes brennbares Gas vorfindet und demgemäss bei den an ölbildendem Gas ärmeren Gemischen eine verhältnissmässig grössere Menge ölbildendes Gas verbrennt als bei den reicheren.

C.

Die Flammenhöhe als Maass des Consums.

Dass bei Leuchtgasen von mittlerer Zusammensetzung und zwar bis zu den Grenzen von 30—50° die Flammenhöhe ein hinreichend genaues Maass des Consums des geprüften Gases ist, geht aus den Versuchen unter III. B. hervor. Man kann die Flamme als eine durch das Glühen ihrer Oberfläche sichtbar gemachte kegelförmige Gasmasse betrachten, deren Volumen bestimmt ist durch die Basis des Kegels d. h. den Querschnitt des Brenners und seine Höhe. Unter welchem Drucke das Gas in den Apparat einströmt, ist gleichgiltig, denn in dem weiten Brennerrohre setzt es sich mit der Atmosphäre ins Gleichgewicht; eben so kann die verschiedene Ausströmungsgeschwindigkeit, welche durch das specifische Gewicht bedingt ist, bei der Weite des Brennerrohres keinen bedeutenden Einfluss ausüben. Ein Fehler aber wird bei dieser Messung begangen, wie die folgenden Versuche zeigen. Er ist dadurch bedingt, dass die an schweren Kohlenwasserstoffen reicheren Gase und Dämpfe des Leuchtgases, welche mehr Volumina ihrer Bestandtheile condensirt enthalten, indem sie in die Flamme eintreten, diese durch ihr Zerfallen in Verbindungen von minderer Verdichtung mehr vergrössern als diejenigen Gase, welche Kohlenwasserstoffe von geringerer Verdichtung enthalten. Wenn z. B. ein Leuchtgas seine Leuchtkraft nicht sowohl ölbildendem Gase als vielmehr beigemengten Dämpfen von Benzin verdanken sollte,

dessen Dampf 9 *Volumina* Kohlenstoff und Wasserstoff condensirt enthält, während das ölbildende Gas davon nur 4 enthält, so ist gewiss, dass die Flamme eines solchen Gases bei gleicher Höhe weniger Gas consumiren muss, als die eines Gases, das durch ölbildendes Gas leuchtet.

Ich habe mich durch Versuche darüber zu vergewissern gesucht, welchen Einfluss dieser Umstand auf die Genauigkeit der Resultate, welche der Gasprüfer giebt, ausüben könne. Zu diesem Zwecke liess ich das Gas aus dem Gasometer mit constantem Drucke in den Gasprüfer einströmen, stellte die Flamme auf die richtige Höhe ein und mass dann mittelst einer Secundenuhr die Zeit, innerhalb welcher gleiche Mengen verschiedener Gase verzehrt wurden.

60 Vol. Leuchtgas von 36,5° (= 6720 C.C.) verbrannten in 612 Secunden.

10 Vol. = 102 Secunden.

Dasselbe Leuchtgas zeigte nach Vermischung mit etwas Benzindampf 39°. 60 Vol. wie oben strömten nun aus in 637 Secunden.

10 Vol. = 106 Secunden.

Die verbrannten Mengen verhielten sich wie

100 : 103,8.

10 Volumina eines Gemenges von 85 desselben Leuchtgases mit 15 ölbildendem Gas = 47° strömten aus in 117 Secunden.

Hier ist das Verhältniss des Leuchtgas zu dem des Gemenges:

2 : 2,29.

Vergleicht man aber die gefundene Zahl 47° mit der für ein Gemisch aus 85 Leuchtgas von 36,5° und 15 ölbildendem Gas nach III. B. 1. sich durch Berechnung ergebenden, so erhält man das gleiche Resultat = 47°.

Ueber den Grund der Uebereinstimmung kann man kaum zweifelhaft sein. Nach allen in Vorstehendem mitgetheilten Versuchen, vergl. namentlich III. B. 1, 2, 4 und 5, giebt der Gasprüfer die Gehalte wenig leuchtender Gase etwas zu hoch an. Der Spalt muss bei solchen, um die Entleuchtung zu bewirken, etwas zu weit geöffnet werden,

indem der Sauerstoff der Luft ausser auf den glühenden Kohlenstoff sich auch in verhältnissmässig zu grosser Menge auf die übrigen brennbaren Elemente wirft. Bei Gasen von grösserer Leuchtkraft verschwindet dieser Fehler, indem er hier den Fehler compensirt, welchen die Anwendung der Flammenhöhe als Maass des consumirten Gases herbeiführen muss. Es scheint, dass bei den gewählten Dimensionen des Apparates die Compensation sich sehr glücklich für die Zusammensetzung der eigentlichen Leuchtgase gestaltet. Ich glaube, dass man bei der Prüfung von solchen von einem genaueren Maasse als die Flammenhöhe bietet, absehen kann, ja absehen muss, um nicht das Resultat, indem man dasselbe von einem Fehler unabhängig zu machen sucht, durch den entgegengesetzten Fehler zu trüben. Nur bei Gasen von ungewöhnlicher Zusammensetzung, z. B. der Producte aus verschiedenen Zeiten der Vergasung u. s. w., würde ich die Anwendung einer kleinen Gasuhr zur Bestimmung des Consums für zweckmässig halten. Jedenfalls geht aus dem Vorstehenden hervor, dass der Prüfer zwischen 28 und 50°, d. h. innerhalb der Extreme, zwischen welchen die Gehalte der meisten Leuchtgase liegen, hinreichend genaue Resultate giebt.

XLV.

Ueber ein eigenthümliches Krystallisationsphänomen.

Von

Carl von Hauer.

In den Sitzungsberichten der Wiener Academie (40. Bd.) wurde von mir eine Analyse des rhomboëdrischen schwefelsauren Kalis angeführt, welches wie bekannt in einer Fabrik zu Glasgow bei der Aufarbeitung von Kelplaugen gewonnen wird, und zuerst von Mitscherlich beschrie-

ben worden ist*). Es hatte sich gezeigt, dass es nach der Formel $3KaO.SO_3 + NaO.SO_3$ zusammengesetzt, und daher identisch mit dem von Penny untersuchten „*Plate-sulphate of potash*" sei**).

Es ist nun eine bemerkenswerthe Erscheinung, dass wenn man eine solche Mischung künstlich bereitet und diese Krystalle darin fortwachsen lässt, sich hierbei ihre plattenförmige Gestalt nie erhält, sondern ausnahmslos das Dihexaëder auftritt. Umgekehrt lässt sich unter hunderten von Krystallen des Fabrikproducts auch nicht einer auffinden, der nicht plattenförmig wäre. Es muss also eine bestimmte Ursache bei dem Processe ihrer Gewinnung diese constante Form bedingen, und es erinnert die Erscheinung an den localen Formtypus gewisser krystallisirter Mineralien, wo auch örtliche Verhältnisse während ihrer Entstehung einen eigenthümlichen Habitus der Gestalt hervorbrachten, aus welchem auf die Localität ihres Vorkommens geschlossen werden kann. Durch Beimischen verschiedener Substanzen zu den Krystallisationslaugen, auf welche Weise namentlich Beudant in mehreren Fällen gezeigt hat, dass hierdurch gewisse Combinationen der Form an Krystallen hervorgerufen werden können, ohne dass von den Beimischungen selbst etwas aufgenommen wird, gelang es ebenfalls nicht, dem Fabrikproducte äusserlich ähnliche Individuen zu erhalten. Aber es gab diess Gelegenheit, einige andere Erscheinungen beobachten zu können.

Als Krystalle des rhomboëdrischen Salzes in eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak gelegt wurden, fand eine Fortbildung statt. Es entstanden darüber lange sechsseitige Säulen, in deren Mitte die sechsseitige Platte eingelagert war. Da diese Säulen eine ausgezeichnete Spaltbarkeit, senkrecht auf ihre Längenaxe, haben, so liessen sich leicht von einer Stelle ausserhalb des eingeschlossenen Kernes zu demselben parallele Plättchen abtrennen. Solche zeigten aber die Eigenschaften des ge-

*) Pogg. Ann. LVIII, 468.

**) Phil. Mag. (4.) X, 401.

wöhnlichen, prismatischen schwefelsauren Ammoniaks. Hieraus geht nun das interessante Factum hervor, dass sich zwei Substanzen nach den Gesetzen der Isomorphie übereinander gelagert hatten, die aber zwei verschiedenen Systemen angehören — eine Episomorphie zwischen einem rhomboëdrischen und einem prismatischen Salze. Wohl sind in diesem speciellen Falle die Winkelwerthe beider Combinationen so sehr nahe liegend, dass nicht die Messung, sondern nur die optischen Eigenschaften darüber entscheiden konnten. Allein die Platten des Kalinatronsalzes waren optisch einaxig, jene von dem Anschusse im schwefelsauren Ammoniak abgespaltenen aber zweiaxig.

Wäre die Construction des Krystallgebäudes — ein solches darf es wohl genannt werden, da jeder Krystall ein Aggregat von nach einer bestimmten Richtung orientirten kleinsten Kryställchen ist — eine völlig unvariable, so könnte die beschriebene Bildung sich nicht entwickeln, denn wie gering auch der Unterschied in den beiden gedachten Formen ist, so besteht derselbe doch factisch. Allein Abweichungen von den streng normalen Linien und Winkeln kommen eben vor bei der Krystallbildung*). Ferner haben genauere Messungen an den als isomorph betrachteten Substanzen gezeigt, dass sie nicht absolut gleich seien, wodurch bewiesen war, dass der Begriff der Isomorphie, was dieses Merkmal anbelangt, nur eine annähernde Geltung habe. In einem Krystalle aber, welcher aus 2 solchen Substanzen von nicht völlig gleichen Winkelwerthen besteht, kann ihre Mischung nicht als eine ins Unendliche gehende betrachtet werden; die letzten constituirenden Bestandtheile desselben repräsentiren die klein-

*) Ein sehr merkwürdiges Beispiel, wie weit die Krümmung einer Fläche gehen könne, beobachtete ich an einem grossen Krystalle von schwefelsaurem Nickeloxydul-Kali, der in einer Mischung von schwefelsaurem Kobaltoxydul-Ammoniak und schwefelsaurem Magnesia-Ammoniak fortgewachsen war. Die blassrothe Hülle bildete darüber an einer Seite eine Fläche, die vom Mittelpunkt der Krümmung an gegen eine Seite einen Winkel von 6°, gegen den anderen Endpunkt zu einen Winkel von 4° betrug, und zwar bei einer Gesammtlänge *der Fläche* von 9 Linien. Sie war dabei trotzdem ziemlich spiegelnd.

sten Individuen der einzelnen Salze, dennoch lagern sie sich aber an einander, als beständen sie aus einer einzigen homogenen Substanz. Noch mehr in die Augen fallend zeigt das Phänomen ihres Uebereinanderwachsens, dass derlei nicht absolut gleiche krystallisirte Körper nach der Art analoger Partikel sich übereinander gruppiren können. Kaum grösser als in solchen ist in dem angeführten Falle die Differenz in der Gestalt beider Salze, die man geradezu als isomorph betrachten könnte, wenn nicht die optischen Eigenschaften auf das Gegentheil hinweisen würden. Aber der Begriff der Isomorphie setzt auch chemische Aehnlichkeit voraus. Nun lässt sich denken, dass die chemische Aehnlichkeit des schwefelsauren Kalis mit Ammonium durch das in geringer Menge beigemischte Natron nicht aufgehoben werde. Die Bedingungen für das Verhalten eigentlich isomorpher Substanzen sind sonach nicht völlig aber doch annähernd gegeben, dass die Moleküle der beiden Substanzen noch attractorisch auf einander wirken und in orientirter Richtung sich überlagern konnten. Das gewissermaassen Gezwungene bei der Bildung solcher Krystalle ist übrigens aus ihren krummen und verzogenen Flächen deutlich sichtbar.

3 Aeq. chromsaures Kali mit 1 Aeq. chromsauren Natron gemischt und der freiwilligen Verdunstung überlassen gaben Krystalle, die plattenförmig, also genau wie das schwefelsaure Doppelsalz, welches beim Fabrikprocess entsteht, aussahen.

1,520 Grm. gaben 2,063 Grm. $BaO.CrO_3$ = 53,64 p.C. CrO_3.

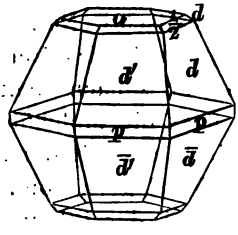
Die Formel $\left.\begin{matrix}\frac{3}{4}KaO\\ \frac{1}{4}NaO\end{matrix}\right\}CrO_3$ verlangt 53,76 p.C. CrO_3, wenn das Aequivalent Cr = 26 angenommen wird.

Die Krystalle des schwefelsauren Kali-Natrons wachsen auch in einer gemischten Lösung von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Silberoxyd fort. Die Menge des Silbers, welche hierbei aufgenommen wird, ist aber nur sehr gering. Ich machte diesen Versuch, da nach Mitscherlich das wasserfreie Natronsulphat dieselbe Form wie schwefelsaures Silberoxyd hat, und daher vermuthet

werden konnte, dass letzteres hier eine ähnliche Rolle wie ersteres spielen dürfte. Die geringe Löslichkeit desselben gestattet indessen nicht, dass sich ein anloges Mischungsverhältniss bilde.

Alle diese verschiedenen Krystallbildungen wurden von meinem Freunde Schrauf, Custos am Hofmineraliencabinet, krystallographisch und optisch untersucht, und ich führe seine mir gefälligst gemachte Mittheilung im Folgenden an:

Schwefelsaures Natron-Kali, erhalten durch Fortwachsenlassen der Krystalle des Fabrikproducts in einer analogen künstlich dargestellten Mischung.



Die untersuchten Krystalle hatten dihexaëdrischen Habitus und waren meist von den Flächen *d* und *a* gebildet, selten hingegen trat als erste Abstumpfung $\frac{1}{2}d$ und die sechsseitige Säule *p* auf. Die gemessenen Winkel, welche wegen der eigenthümlichen Bildung der Flächen, die krumm, etwas verzogen und gleichsam zur Bildung gezwungen erscheinen, nicht mit absoluter Schärfe bestimmt werden können, stimmen mit der Angabe Mitscherlich's für hexagonales schwefelsaures Kali so gut, dass eine Vergleichung beider anzustellen näher lag, als aus den Messungen ein neues Axenverhältniss aufzustellen. Die gemessenen Winkel, als Mittel vieler einzelner Bestimmungen, sind:

	Schrauf beobachtet:	Grenzwerthe.	Mitscherlich.
ad	$= 55^0\ 30'$	$(54—56^0)$	56^0
dd'	$= 49^0\ 10'$	$(49—50^0)$	$48^0\ 58'$
$d\bar{d}$	$= 68^0\ 15'$	$(66—70^0)$	68^0
$a\frac{1}{2}d$	$= 36^0\ 40'$	$(33—38^0)$	$36^0\ 33'$

Ausser den Messungen Mitscherlich's liegt noch eine Angabe von Senarmont $ad = 53^0\ 23'$ vor, welche aber an keinem der vorliegenden Krystalle bestätigt gefunden wurde. Wollte man nun die Substanz in das rhomboëdrische System einreihen, so erhielten die Flächen

nach Miller's Nomenclatur folgende Bezeichnung: $a = 111$, $d = 100$, $d' = \bar{1}22$; allein es ist dennoch unmöglich, aus diesen Daten allein schliessen zu wollen, da die angeführten Messungen eben so gut mit den Winkeln von $KaO.SO_3$, welches doch prismatisch ist, als mit der Annahme des rhomboëdrischen Systemes übereinstimmen.

Es sind nämlich die Winkel von

prismat. $KaO.SO_3$.	rhomboëdr. $(KaO,NaO)SO_3$.
(111) (010) = 56° 20′.	(100) (111) = 56°.
(210) (010) = 56° 11′.	(100) ($\bar{1}22$) = 56°.
(111) ($\bar{1}11$) = 48° 52′.	(111) ($\bar{1}22$) = 48° 58′.
(111) (210) = 49° 18′.	(111) ($\bar{1}22$) = 48° 58′.

Es sind daher die krystallographischen Elemente nicht hinreichend, um über das Krystallsystem mit Gewissheit zu entscheiden; ja selbst die optischen Kennzeichen sind in diesem speciellen Falle nicht ganz genügend. Die geschliffenen Axenplatten zeigen ein verschwommenes Kreuz und positiven Charakter. Da nun das Kreuz immer etwas undeutlich und nie vollkommen geschlossen erscheint, und nahezu einen Axenwinkel von 0° bis 3° andeutet, so ist mit voller Sicherheit keine Entscheidung möglich, da ja die Wahrscheinlichkeit nahe liegt, dass bei diesem Gemenge der krystallographische Charakter von $KaO.SO_3$ erhalten bliebe, und nur der optische durch die Beimengung von NaO so afficirt wird, dass $\beta = \gamma$ und der Axenwinkel $AB = 0$ wird, ein den Seignettesalzmischungen analoger Fall*).

Chromsaures Kali-Natron ($3KaO.CrO_3 + NaO.CrO_3$). Die Krystalle dieser Verbindung haben einen doppelten Habitus, entweder plattenförmig durch das Vorherrschen der

*) Es ist demnach bemerkenswerth, dass nicht nur der Habitus der Krystalle des Fabrikproducts, wie früher angedeutet wurde, sich ändert, wenn man sie weiter wachsen lässt, in einer analogen Mischung, sondern dass auch die optischen Eigenschaften dann mehr undeutlich werden, da erstere nach Schrauf's Beobachtung ursprünglich doch entschieden einaxig sind (siehe in der oben citirten Abhandlung).

Endfläche in Verbindung mit der sechsseitigen Säule oder vollkommene Dihexaëder ohne Endfläche. Messungen an gestellt mit Krystallen des zweiten Habitus gaben als Mittel

$$dd = 111^0,\ ad = 53^0\ 30',$$

also vollkommene Isomorphie mit der früher untersuchten Verbindung. Die Platten zeigen unter dem Polarisationsmikroskope ein sehr getrenntes Kreuz, so dass der Axenwinkel zwischen $0-5^0$ zu variiren scheint. Es herrscht daher bei diesem Salze dieselbe Ungewissheit wie bei dem früheren. (Die plattenförmigen Krystalle dieser Verbindung entstanden durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung, welche die beiden chromsauren Salze in dem angegebenen Mischungsverhältnisse enthielt, die dihexaëdrischen aber durch Weiterwachsen der schwefelsauren rhomboëdrischen Verbindung (des Fabrikproductes) in einer solchen Mischung.

Schwefelsaures Kali mit schwefelsaurem Silberoxyd. Hat die Form wie schwefelsaures Kali-Natron (wie die Zeichnung) und zeichnet sich nur durch einen eigenthümlichen perlmutterähnlichen Glanz aus. Der Dihexaëderwinkel ist:

$$ad = 56^0.$$

Ferner zeigen die geschliffenen Axenplatten Zweiaxigkeit und zwar einen sehr grossen scheinbaren Axenwinkel. Diese Substanz besitzt daher vollkommene krystallographische und optische Isomorphie mit $KaO.SO_3$.

$AmO.SO_3$ *über* $(3KaO, NaO)SO_3$ zeigt die Form und die optischen Eigenschaften des gewöhnlichen schwefelsauren Ammoniaks.

XLVI.

Beiträge zur chemischen Technologie der Thonerde.

Von

Joh. B. Czjžek.

I. Zur Fabrikation des echten Porcellans.

Mit Ausnahme der Analyse von Müller*) liegen meines Wissens keine chemischen Untersuchungen böhmischen Porcellans vor, das vorher von der Glasur möglichst befreit wurde. Es dürfte daher die Mittheilung einer Analyse des von der Glasur durch Absprengen befreiten Geschirrporcellans aus einer der grössten Porcellanfabriken Böhmens, nämlich zu Schlaggenwald, einiges Interesse darbieten. Diese Fabrik arbeitet gegenwärtig mit acht Oefen, für welche Braunkohle als Heizmaterial dient, und das daselbst erzeugte Porcellan erfreut sich sowohl wegen seiner Weisse als auch wegen seiner Dauerhaftigkeit eines guten Rufes. Da mir auch die meisten Rohmaterialien, welche man in der Schlaggenwalder Fabrik benutzt, behufs der Analyse zu Gebote standen, so erlaube ich mir deren Resultat ebenfalls mitzutheilen. Die chemische Untersuchung dieser Rohmaterialien erschien um so mehr gerechtfertigt, als selbe nicht nur zu Schlaggenwald, sondern auch in anderen Porcellan- und Thonwaarenfabriken eine ausgebreitete Verwendung finden.

Analyse des Geschirrporcellans von Schlaggenwald, ohne Glasur.

Kieselsäure	71,48	Gewichtsth.
Eisenoxyd	1,01	„
Thonerde	23,41	„
Kalk	0,14	„
Magnesia	0,06	„
Kali	3,07	„
	99,17	Gewichtsth.

*) Dingler, polytechnisches Journal, 154. Bd., p. 55.

Analyse der Porcellanerde von Giesshübl bei Karlsbad in Böhmen.

Die Untersuchung wurde mit vollkommen geschlämmter Erde durchgeführt, wie selbe unmittelbar zur Porcellanerzeugung Verwendung findet. Die Analyse ergab:

Kieselsäure	47,50	Gewichtsth.
Eisenoxyd	2,51	„
Thonerde	37,99	„
Kohlensauren Kalk	9,32	„
Kohlensaure Magnesia	Spur	
Kali	0,90	„
Wasser und Verlust	10,78	„
Summe	100,00	Gewichtsth.

Ausser der Giesshübler Erde wird noch zu Schlaggenwald wie in den meisten übrigen böhmischen Porcellanfabriken und in der k. k. Fabrik zu Wien die Erde von Zettlitz bei Karlsbad verwendet, für welche bereits zwei wenn auch sehr differirende Analysen von Malaguti und Al. Bauer vorliegen.

Analyse des Kali-Feldspathes von Altsattl unweit Ellbogen in Böhmen.

Dieses Mineral ist von theils weisser, theils röthlichbrauner bis grauschwarzer Farbe und besteht aus:

Kieselsäure	64,35	Gewichtsth.
Thonerde	18,55	„
Eisenoxyd	0,30	„
Kalk	0,07	„
Magnesia u. Manganoxydul	Spuren	
Kali	14,71	„
Wassser	1,48	„
Summe	99,46	Gewichtsth.

Analyse der Schlaggenwalder Porcellankapselmasse.

Es wurden gefunden:

Kieselsäure	78,00	Gewichtsth.
Eisenoxyd	1,14	„
Thonerde	18,11	„
Kalk	0,38	„
Magnesia	Spur	
Kali u. Verlust	2,37	„
Summe	100,00	Gewichtsth.

Analyse der Braunkohle von Reichenau bei Falkenau in Böhmen.

Diese Kohle dient nicht nur zum Brennen des Pors in Schlaggenwald, sondern findet auch anderweitige

Verwendung zu industriellen Zwecken, namentlich in einer Glashütte zu Reichenau. Die Kenntniss der Zusammensetzung des Brennmaterials hat für den Porcellanfabrikanten hohen Werth, nicht nur weil von der Art des Brennstoffes die Gestehungskosten der Brände abhängen, sondern auch zum Theil die Farbe des Porcellans, die Dauer der Kapseln, der Oefen etc. Diese Thatsachen mögen die Mittheilung der nachstehenden Analyse rechtfertigen, welche ergab:

den Aschengehalt der Kohle zu		10,02	p.C.
„ Wassergehalt	„ „ „	4,45	„
„ Schwefelgehalt der	„ „	2,80	„

Die Heizkraft der feuchten Kohle nach Berthier bestimmt zu 2564 Wärmeeinheiten, jene der getrockneten Kohle hingegen zu 2859 Wärmeeinheiten.

Die quantitative Analyse der Asche erwies endlich:

Kieselsäure	29,78	Gewichtsth.
Eisenoxyd	15,61	„
Thonerde	31,19	„
Kalk	8,15	„
Magnesia	0,80	„
Kali	1,40	„
Schwefelsäure	11,00	„
Summe	97,93	Gewichtsth.

II. Zur Fabrikation der Thonwaaren.

Analyse eines feinen Steingutes aus der Fabrik von Apsley Pellatt et Comp. in England.

Das gewählte Stück war ein Bruchstück eines Tellers von rein weisser Farbe und unglasirt, es enthielt:

Kieselsäure	72,54	Gewichtsth.
Thonerde	22,65	„
Eisenoxyd	Spur	
Kalk	0,80	„
Kali	3,39	„
Summe	100,00	Gewichtsth.

Da man in neuester Zeit in England die Mischungsverhältnisse für feine Thonwaaren vielfach abgeändert hat, dürfte die Bemerkung nicht überflüssig erscheinen, dass das untersuchte Steingut im Jahre 1851 erzeugt wurde.

Analyse des Töpferthons von Krottensee unweit Eger in Böhmen.

Der Thon von Krottensee fühlt sich sehr fett an, ist von graulich-weisser Farbe und wird vielfach zur Erzeugung ordinärer Töpfergeschirre verwendet.

Er besteht aus:

Kieselsäure	51,32	Gewichtsth.
Eisenoxyd	2,98	„
Thonerde	34,28	„
Kalk	0,30	„
Magnesia	0,24	„
Kali	1,63	„
Wasser	8,50	„
Summe	99,25	Gewichtsth.

Analyse von sogenannten Porcellanknöpfchen.

Bekanntlich kommen neuerer Zeit weisse durchscheinende Knöpfe als Porcellanknöpfe häufig im Handel vor, und man unterscheidet davon zwei Arten, je nachdem selbe phosphorsauren Kalk enthalten oder nicht, in welch letzterem Falle man die Waare Strassknöpfe nennt. Die Analyse der zur Verfügung stehenden angeblich aus Frankreich bezogenen Knöpfchen erwies als deren Bestandtheile:

Kieselsäure	69,23	Gewichtsth.
Thonerde	16,44	„
Eisenoxyd	0,41	„
Kalk	2,69	„
Magnesia	0,12	„
Kali u. Verlust	11,11	„
Summe	100,00	Gewichtsth.

Das untersuchte Handelsproduct gehört somit unbedingt zu den Strassknöpfchen, also Glassätzen und die milchweisse Farbe wird dabei durch einen Thonerdeüberschuss erzielt.

Sämmtliche vorstehende Analysen wurden im Laboratorium der chemischen Technologie am k. k. polytechnischen Institute zu Wien ausgeführt.

XLVII.
Notizen.

1). *Stahlbildung.*

E. Fremy, dessen interessante Untersuchungen über Eisen und Stahl in einem der nächsten Hefte mitgetheilt werden sollen, hat der Pariser Academie angezeigt, dass er eine tiefergehende regelmässige Cämentation des Eisens erhalten habe, indem er einfach das rothglühende Eisen der Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak aussetzte. Salzsaures Ammoniak wirkt gleichfalls stahlbildend bei Gegenwart von Kohle oder Leuchtgas.

---

2) *Analyse des Anilinroths (Azaleïn).*

Th. Schneider hat das von Gerber-Keller in Mühlhausen erfundene Azaleïn analysirt (*Compt. rend. t. LI, p.* 1087). Dasselbe wird dargestellt durch Erhitzen des Anilins mit salpetersaurem Quecksilberoxyd bei 100°, und ist ein Gemenge in veränderlichen Verhältnissen von einem rothen und einem violetten Farbstoff, einer schwarzen pechartigen Substanz, salpetersaurem Anilin und Spuren von salpetersaurem Quecksilberoxyd.

Das rohe Handelsproduct wurde wiederholt (8—10 Mal) mit kaltem destillirten Wasser gewaschen, und dadurch die Salze des Anilins und das Quecksilbers entfernt. Die Waschwässer nehmen ein wenig Farbstoff auf, welcher verloren geht. Das auf solche Weise gewaschene Azaleïn wurde gut getrocknet und dann während einiger Minuten mit reinem Schwefelkohlenstoff zusammengerieben, die gefärbte Flüssigkeit immer decantirt und diese Operation so lange mit frischem Schwefelkohlenstoff wiederholt als sich dieser noch färbte. Nach 12—15maligem Zerreiben wird die ursprünglich teigige farbstoffhaltige Masse vollkommen trocken und pulvrig und enthält keinen Schwefelkohlenstoff mehr; man zerreibt sie zu feinem Pulver und

behandelt diess mit seinem zehnfachen Gewicht Alkohol ($\frac{3}{8}$ französ. Bezeichnung); hat sich alsdann aller Farbstoff gelöst, so fügt man ein der Lösung gleiches Volumen kaltes destillirtes Wasser hinzu. Hierdurch fällt ein violetter Farbstoff (welcher nicht Indisin ist) in Verbindung mit einer gewissen Quantität des rothen Farbstoffes. Die filtrirte Flüssigkeit enthält nur reines Anilinroth und setzt bei beliebig langem Aufbewahren in einer verschlossenen Flasche nichts mehr ab. Man verdampft die Flüssigkeit bis auf ungefähr $\frac{2}{3}$ und lässt erkalten.

Beim Decantiren der Mutterlauge findet man alsdann am Boden der Schale eine grüne krystallinische Haut, welche aus reinem Azaleïn besteht. Diese Substanz löst sich vollständig in Wasser oder Alkohol, indem sie diese carmoisinroth färbt. Bei 105° getrocknet gab sie bei der Analyse:

	I.	II.	III.	IV.	V.	IV.
Kohlenstoff	67,56	67,75	67,73	—	—	—
Wasserstoff	6,16	6,20	6,25	—	—	—
Stickstoff	—	—	—	16,82	17,37	17,01

Mit diesen Resultaten stimmt die Formel $C_{38}H_{20}N_4O_4$ vollkommen überein, denn es ist:

	Berechn.	Gef. im Mittel.	Differenz.
Kohlenstoff	67,86	67,68	0,18
Wasserstoff	5,95	6,20	0,25
Stickstoff	16,67	17,07	0,40
Sauerstoff	9,52	9,05	0,47
	100,00	100,00	

Der Verf. wird in einer späteren Mittheilung die Analysen der violetten Substanz veröffentlichen, welche das Azaleïn und das von Hofmann entdeckte Anilinroth begleitet.

---

3) *Ueber den Farbstoff des Wau.*

Von P. Schützenberger u. A. Paraf.

(Compt. rend. t. LII, p. 92.)

Das von Chevreul entdeckte Luteolin ist noch keiner Analyse unterworfen worden, wahrscheinlich weil es nach

Chevreul's Verfahren so sehr schwierig ist, hinreichende Mengen des reinen Farbstoffs darzustellen.

Unsere Methode der Gewinnung ist auf die von uns gemachte Beobachtung gegründet, dass das Luteolin sehr reichlich löslich ist in Wasser von 250°, und wir haben einen ähnlichen Gang eingeschlagen, wie den von Plessy und Schützenberger zur Gewinnung des Alizarin angewendeten. Der Wau wird mit Alkohol erschöpft, die Lösung durch Wasser gefällt und der Niederschlag in einem Cylinder von Gussstahl, der durch eine stählerne Schraube verschlossen ist, mit Wasser auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten sind die Wände des Cylinders mit gelben nadelförmigen Krystallen besetzt, während am Boden desselben ein Harzklumpen liegt. Diese Krystalle wurden durch zweimaliges Lösen in überhitztem Wasser gereinigt, und gaben bei 150° getrocknet die folgenden Zahlen:

	1.	2.	3.		Berechnet.
Kohlenstoff	62,543	61,670	62,028		62,068
Wasserstoff	3,757	3,603	3,489	$C_{10}H_8O_{10}$	3,448
Sauerstoff	33,700	34,727	34,483		34,484
	100,000	100,000	100,000		100,000

Diese Resultate führen zur Formel: $C_{24}H_8O_{10}$.

Die lufttrocknen Krystalle verlieren bei 150° 10,231 p.C. Wasser; es hat folglich das krystallisirte Luteolin die Zusammensetzung: $C_{24}H_8O_{10}, 3HO$. Berechn.: HO = 10,384 p.C.

Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verlieren bei 150° 7,015 p.C., entsprechend der Formel: $C_{24}H_{10}O_{12}$. Berechnet: 0,142 p.C. Wasser.

Diese Formeln wurden durch die Analyse des Bleisalzes controlirt, das durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Luteolin mit alkoholischer Bleizuckerlösung, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags erhalten war. Es gab:

		Die Formel $C_{24}H_8O_{10}, 2PbO$ erfordert:	
Kohlenstoff	30,969	C	31,441
Wasserstoff	1,975	H	1,746
Sauerstoff	17,723	O	17,905
Bleioxyd	49,333	PbO	48,908
	100,000		100,000

Wir haben also folgende Formeln gefunden:

Krystallisirtes Luteolin	$C_{24}H_{10}O_{12}, HO$.
Ueber Schwefelsäure getrocknetes Luteolin	$C_{24}H_{10}O_{12}$.
Bei 150° getrocknetes Luteolin	$C_{24}H_8O_{10}$.
Luteolin-Bleioxyd	$C_{24}H_8O_{10}, 2PbO$.

Bei Behandlung des Luteolin mit wasserfreier Phosphorsäure bei 200° entstand ein rother Körper, der sich mit violetter Farbe in Ammoniak löste.

Erhitzt man das Luteolin in einer zugeschmolzenen Röhre mit Ammoniak während 3—4 Tagen auf 100°, so löst es sich vollständig mit dunkelgelber Farbe; die Lösung giebt beim Verdampfen einen dunklen Rückstand, der mit Kalk kein Ammoniak wohl aber mit Kali solches entwickelt (Luteolamid).

---

4) *Ueber eine neue Säure, erhalten durch Oxydation des Nitrobenzins.*

Von Cloëz u. Guignet.

(Compt. rend. t. LII, p. 104.)

Das Nitrobenzin wird, wie wir schon früher mittheilten, durch Kochen mit übermangansaurem Kali oxydirt; es bildet sich dabei kohlensaures, oxal- und salpetersaures Kali und ein Kalisalz, welches eine besondere sehr wenig in Wasser lösliche Säure enthält. Diese Säure fällt nieder wenn zu der vom Manganoxyd abfiltrirten Lösung Salzsäure gesetzt wird.

Wenn man Nitrobenzin mit Chamäleonlösung kocht, so tritt sehr heftiges Stossen ein, wodurch die Operation erschwert wird; wir haben daher gesucht, statt des Chamäleon ein anderes zugleich auch billigeres Oxydationsmittel anzuwenden.

Ein Gemisch von Salpetersäure und doppelt-chromsaurem Kali greift das Nitrobenzin leicht bei Kochhitze an, und es findet hierbei kein Stossen statt; man muss Sorge tragen, das Nitrobenzin in grossem Ueberschuss anzuwenden. Die Operation ist beendigt, wenn die rothe

Farbe des Chromats vollständig verschwunden und die grüne des salpetersauren Chromoxyds an deren Stelle getreten ist. Dass das Nitrobenzin leichter durch Chromsäure als durch Uebermangansäure oxydirt wird hat jedenfalls seinen Grund in der Löslichkeit desselben in Salpetersäure. Ersetzt man die Salpetersäure durch verdünnte Schwefelsäure, welche fast kein Nitronbenzin auflöst, so ist die Reduction des Bichromats erst nach mehrtägigem Sieden vollendet. Das Product der Reaction ist übrigens dasselbe wie bei Anwendung der Salpetersäure.

Die neue Säure ist in der Wärme in Nitrobenzin löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen weissen Krystallen aus, die in dem überschüssig vorhandenen Nitrobenzin suspendirt bleiben. Man decantirt dieses Nitrobenzin und schüttelt es lebhaft mit Ammoniak im Ueberschuss, welches die neue Säure löst, sowie eine Säure, die mit Ammoniak ein dunkelgelbes Salz bildet, und die viel Aehnlichkeit mit Pikrinsäure hat.

Die ammoniakalische Lösung wird mit Salzsäure versetzt und die ausgefällte neue Säure zur Entfernung des Ammoniaksalzes und der gelben Säure mit Wasser gewaschen.

Die Lösung von salpetersaurem Chromoxyd wird ebenso behandelt; sie giebt auch eine gewisse Menge der neuen Säure.

Die Säure hat folgende Eigenschaften: Sie ist farblos, schmeckt stechend und ein wenig bitter, bildet feine unregelmässig gruppirte Nadeln; schmilzt bei wenig erhöhter Temperatur und verflüchtigt sich ohne Rückstand. Sie krystallisirt besonders schön durch Sublimation in glänzenden und biegsamen Nadeln, ist wenig löslich in kaltem, löslicher in kochendem Wasser und löst sich leicht in Alkohol, Aether und selbst in Nitrobenzin. Sie ist endlich auch löslich in warmer Essigsäure, und krystallisirt beim Erkalten heraus.

Mehrere Analysen verschiedener Proben der neuen mit übermangansaurem oder mit chromsaurem Kali dargestellten Säure führten zur Formel:

$$C_{18}H_7(NO_4)O_6.$$

Die Analysen stimmten weder mit der Formel der Nitrophensäure noch mit der der Nitrobenzoësäure, mit denen die neue Säure einige Aehnlichkeit in den Eigenschaften zeigt. Um die Formel mit Sicherheit festzustellen, wollen wir das Silbersalz und die Umwandlungsproducte der neuen Säure durch Oxydations- und Reductionsagentien näher untersuchen, und wenn diese Versuche die obige Formel bestätigen, so müsste die neue Säure als ein Oxydationsproduct der Nitrozimmtsäure, $C_{18}H_7(NO_4)O_4$, betrachtet werden, von der sie sich nur durch 2 Aeq. Sauerstoff mehr unterscheidet.

Wir haben übrigens zu den Versuchen käufliches Nitrobenzin angewendet, und es könnte desshalb die neue Säure das Oxydationsproduct eines fremden darin vorhandenen Körpers sein.

---

5) *Ueber den Theïngehalt des Paraguay-Thees.*

Rammelsberg giebt darüber in den Sitzungsber. der königl. preuss. Acad. der Wissensch. folgende Mittheilung:

An Stelle des chinesischen Thees wird bekanntlich in den La-Plata-Staaten, Paraguay und dem südlichen Brasilien die Yerba Maté gebraucht; es sind die grob gepulverten Blätter und Stengel mehrerer Arten Ilex (*I. paraguayensis, I. theezans*), welche diesen Paraguay-Thee liefern, dessen Kultur dem Schicksal des berühmten Bonpland eine so tragische Wendung gab. Der Thee ist ein Monopol der Regierung, welche in seinem Verkauf eine bedeutende Einnahmequelle besitzt.

Nächst einigen vorläufigen Versuchen J. B. Trommsdorff's*) zeigte Stenhouse**), dass im Paraguay-Thee dieselbe stickstoffreiche krystallisirende Verbindung, das *Theïn* oder *Caffeïn* enthalten ist, welche im chinesischen Thee, im Caffee und der Guarana sich gefunden hat.

---

*) Ann. der Pharm. XVIII, 89.

**) Ebendas. XLV, 368; XLVI, 227.

Stenhouse erhielt 0,13 p.C. Theïn, d. h. etwa halb so viel als im Caffe, und $\frac{1}{10}$ von dem im chinesischen Thee enthaltenen.

Der königl. Generalconsul für die La-Plata-Staaten, Herr v. Gülich, übersandte mir vor einiger Zeit eine grössere Menge Paraguay-Thee, und Herr Dr. Stahlschmidt hat es übernommen, die chemische Untersuchung insbesondere den Theïngehalt betreffend, zu wiederholen.

Ohne hier in das Detail einzugehen, will ich nur bemerken, dass anstatt der mit Verlust verbundenen Sublimation, wie sie Stenhouse angewandt, die Extraction des Theïns mit rectificirtem Steikohlentheeröl (sogenanntem Benzol) in sehr genügender Art erfolgte*). Das Theïn krystallisirt beim Erkalten heraus. Herr Dr. Stahlschmidt hat auf solche Art, indem er freilich mit 18 Pfunden Thee arbeiten konnte, 0,44 p.C. Theïn erhalten, d. h. die $3\frac{1}{2}$fache Menge von der, die Stenhouse angiebt. Da eine Elementaranalyse unnöthig erschien, begnügte sich Herr Dr. Stahlschmidt mit einer Platinbestimmung des betreffenden Doppelsalzes, und fand der Theorie entsprechend, 24,4 p.C. Platin in demselben. Dieses Platindoppelsalz ist in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht auflöslich.

Die nicht krystallisirbaren Körper des Paraguay-Thees erlauben keine präcise Untersuchungen. Die reichlich vorhandene Gerbsäure färbt Eisensalze dunkelbraun.

---

6) *Modification in der Bestimmungsmethode des Stickstoffs.*

Statt, wie gewöhnlich, das durch Glühen stickstoffhaltiger Materien mit Natronkalk entweichende Ammoniak aufzufangen und als Salmiak oder Platinsalmiak zu bestimmen, lässt J. Walker dasselbe in eine verdünnte Chlorzinklösung treten und bestimmt das Gewicht des ausgefällten Zinkoxyds (*Chem. News. No.* 51. *p.* 280). Für je 40 Th. des-

---

*) Dieses Verfahren hat Vogel bei den Caffeebohnen, jedoch in einer anderen Art und Weise, vorgeschlagen.

selben werden 14 Th. Stickstoff in Rechnung gebracht. Die Methode empfiehlt der Verf. als sehr zutreffend.

Als Zinklösung wählt der Verf. eine solche von 1,025 spec. Gew. und schlägt davon 10 Unzen vor.

---

7) *Ueber Phosphorwasserstoff.*

Da das nicht selbstentzündliche Phosphorwassersoffgas leicht zu bereiten und durch sehr geringe Mengen salpetriger Säure selbstentzündlich wird, so schlägt Landolt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 193) vor, das nach Rose's Methode dargestellte Gas durch eine Salpetersäure von etwa 1,34 spec. Gew. zu leiten, zu welcher nur ein paar Tropfen rother rauchender Säure gesetzt sind. Zu viel salpetrige Säure oxydirt das Phosphorwasserstoff in der Flüssigkeit. Mit Untersalpetersäure versetztes Wasser bewirkt eben so wenig Selbstentzündlichkeit wie Anwesenheit von Chlor oder Brom.

Der Verf. ist der Ansicht, dass durch die salpetrige Säure eine kleine Quantität der Verbindung PH_2 gebildet werde, welcher die Selbstentzündlichkeit zukomme.

---

8) *Infusorien, welche ohne freies Sauerstoffgas leben und Gährung hervorrufen. Buttersäure-Ferment.*

Von L. Pasteur.

(Compt. rend. t. LII, p. 344.)

Man weiss wie viele Producte sich bei der sogenannten Milchsäuregährung bilden (s. dies. Journ. LXXIII, 447). Milchsäure, ein Gummi, Mannit, Buttersäure, Alkohol, Kohlensäure und Wassersroff erscheinen gleichzeitig oder nach einander in ausserordentlich veränderlichen Verhältnissen. Ich habe allmählich erkannt, dass das vegetabilische Ferment, welches den Zucker in Milchsäure umwandelt, verschieden ist von dem- oder denjenigen (denn es existiren zwei), welche die Bildung einer gummiartigen Substanz

bedingen, und dass diese letzteren keine Milchsäure erzeugen. Ferner habe ich gefunden, dass diese verschiedenen vegetabilischen Fermente unter keinen Umständen Buttersäure geben, wenn sie rein sind.

Es muss daher ein eigenes Buttersäureferment existiren, dieses ist aber, wie ich gefunden habe, ein Infusionsthier.

Dieses Resultat war so unerwartet, dass ich mich längere Zeit bemühte, das Erscheinen dieser Thiere zu verhindern, indem ich glaubte, dass sie sich von den Vegetabilien ernährten, welche ich für das Buttersäureferment hielt, bis ich den Zusammenhang zwischen diesen Infusorien und der Entstehung der Buttersäure erkannte.

Seitdem habe ich mich überzeugt, dass die Umbildung des Zuckers, des Mannits und der Milchsäure in Buttersäure ausschliesslich durch diese Infusorien bedingt wird, und dass sie daher als das wahre Buttersäureferment zu betrachten sind.

Dieselben sind kleine cylindrische Stäbchen, an den Enden abgerundet, gewöhnlich gerade, einzeln oder kettenartig zu zweien, dreien oder mehr zusammenhängend. Ihre mittlere Dicke ist 0,002 Mm. Die Länge eines einzelnen Gliedes einer solchen Kette wechselt zwischen 0,002 Mm. bis 0,015 oder 0,02 Mm. Sie bewegen sich gleitend vorwärts und ihr Körper bleibt dabei steif oder zeigt nur geringe Wellenbewegungen. Sie drehen sich, schaukeln oder bewegen sich lebhaft zitternd mit dem vorderen oder hinteren Theil ihres Körpers. Diese Bewegungen werden sehr deutlich, wenn sie 0,015 Mm. lang geworden sind. Häufig sind sie an einem Ende gekrümmt, manchmal an beiden Enden.

Sie pflanzen sich durch Theilung fort, offenbar hängt hiervon die Kettengliederung ab, welche sie zeigen. Das Glied, welches andere nach sich zieht, bewegt sich bisweilen lebhaft, wie um sich loszutrennen.

Obwohl die Körper dieser Vibrionen cylindrisch erscheinen, so glaubt man doch oft eine Reihe von Körnern oder kurzen kaum ausgebauchten Gliedern zu bemerken. Es sind diess ohne Zweifel die ersten Rudimente dieser kleinen Thiere.

Man kann diese Infusorien fortpflanzen wie die Bierhefe, und sie vervielfältigen sich, wenn das Mittel geeignet zu ihrer Ernährung ist. Aber was wesentlich ist, man kann sie in eine Flüssigkeit bringen, die nur Zucker, Ammoniak und Phosphate, also nur krystallisirbare und so zu sagen mineralische Stoffe enthält, und sie pflanzen sich fort in dem Maasse als die Buttersäuregährung fortschreitet. Das Gewicht der Vibrionen ist beträchtlich, obwohl immer gering im Vergleich zu der ganzen Menge der entstandenen Buttersäure, wie bei allen Fermenten.

Ist nun schon die Existenz von Infusorien, welche ein Ferment bilden, wichtig, so ist doch noch merkwürdiger, dass diese Vibrionen leben und sich ins Unbestimmte vermehren können, ohne die kleinste Menge Luft oder freien Sauerstoffs zu bedürfen.

Diese Infusorien leben nicht nur ohne Luft, sondern werden von dieser sogar getödtet. Lässt man durch eine Flüssigkeit, in welcher sie sich vermehren, eine beliebig lange Zeit Kohlensäuregas strömen, so beeinträchtigt diese das Leben und die Reproduction derselben nicht, während beim Durchströmenlassen von Luft schon nach ein oder zwei Stunden alle sterben, und die von ihrer Existenz abhängige Buttersäuregährung sogleich aufhört.

Es ist diess, wie ich glaube, das erste bekannte Beispiel von thierischen Fermenten und auch von Thieren, welche ohne freies Sauerstoffgas leben können.

Die Aehnlichkeit in der Lebensweise und den Eigenschaften dieser Thiere mit der Lebensweise und den Eigenschaften der vegetabilischen Fermente, welche gleichfalls ohne freien Sauerstoff leben können, ergiebt sich von selbst, ebenso wie die Schlüsse, welche daraus auf die Ursache der Gährungen gezogen werden können.

---

9) *Dreifach-gechlortes Amylchlorür.*

Wenn man nach A. Bauer (*Compt. rend. LI, p.* 572) trocknes Chlor in Amylhydrür leitet, so tritt eine lebhafte Reaction ein; die Flüssigkeit absorbirt das Chlor und es

entweichen grosse Mengen Chlorwasserstoff, dabei findet solche Erwärmung statt, dass der Rest der Flüssigkeit zum Sieden kommt und man genöthigt ist, das Destillat mehrmals zurückzugiessen.

Als während mehrerer Stunden ein Chlorstrom durchgegangen war, wurde die sehr dicke Flüssigkeit destillirt. Sie begann gegen 180° zu sieden, das Thermometer stieg sehr rasch auf 230° und blieb lange zwischen 230 und 240° stehen. Bei weiterem Erhitzen schwärzte sich die Flüssigkeit und zersetzte sich vollkommen bei 300° unter Zurücklassung von Kohle.

Die Analyse der bei 230 — 240° übergegangenen Portion ergab die Formel:

$$\mathrm{C_5H_8Cl_4} = \mathrm{C_5H_8Cl_3}\Big\}\mathrm{Cl}$$

Die Verbindung ist daher *dreifach-gechlortes Amylchlorür*, entstanden nach folgender Gleichung:

$$\mathrm{C_5H_{11}}\Big\}\mathrm{H} + 8\mathrm{Cl} = \mathrm{C_5H_8}\Big\}^{\mathrm{Cl_3}}_{\mathrm{Cl}} + 4\mathrm{HCl}.$$

Dasselbe ist eine farblose eigenthümlich riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schwerer als Wasser, sehr dick, nur beim Erhitzen brennbar mit gelber grüngesäumter Flamme. Mit alkoholischer Kalilösung wandelt es sich in einen Körper um, der als dreifach-gechlortes Amylen, $\mathrm{C_5H_7Cl_3}$, angesehen werden kann, entstanden nach der Gleichung:

$$\mathrm{C_5H_8Cl_4 + KHO = C_5H_7Cl_3 + KCl + H_2O}.$$

Derselbe hat ähnliche Eigenschaften wie das dreifachgechlorte Amylchlorür und siedet bei 200°.

---

10) *Darstellung eines neuen blauen Farbstoffs, des Pariserblaus aus Anilin.*

Von Persoz, de Luynes u. Salvétat*).

(Compt. rend. t. LII, p. 448.)

Bei unseren weiteren Untersuchungen über die aus Anilin dargestellten Farbstoffe fanden wir, dass der von

*) Vergl. deren erste Abhandlung über die Anilinfarbstoffe (dies. Journ. LXXXI, 449).

uns mit dem Namen Fuchsinsäure belegte Farbstoff ganz verschieden ist von dem rothen Farbstoff der in der Mutterlauge bleibt, wenn man die von Hofmann (dies. Journ. LXXVII, 190) bei Einwirkung des Zweifach-Chlorkohlenstoffs auf Anilin entdeckte Base $C_{38}H_{17}N_3$ aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Fuchsinsäure ist vollkommen löslich in Alkalien und verhält sich gegen diese wie eine wahre Säure; sie verbindet sich mit Ammoniak, Kali, Baryt etc. zu löslichen Verbindungen, deren Lösungen nach Behandlung mit Essigsäure zum Färben in den schönsten Nuancen angewendet werden können. Diese Löslichkeit in Alkalien gestattete uns, aus den mit den verschiedensten Namen belegten Handelsproducten dieselbe färbende Substanz auszuziehen.

Als wir genau nach Hofmann's Vorschrift zur Darstellung der Base verfuhren, erhielten wir wie dieser ein klebriges Oel, das nach und nach krystallinisch erstarrte und bei Reinigung der Base durch Alkohol eine je nach der Operation mehr oder weniger schön carmoisinroth gefärbte alkoholische Mutterlauge.

Auch unser Product war unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure, und diese Lösung gab mit Kali einen schmutzig rothen Niederschlag, der eine tiefcarmoisinrothe Lösung bildete. Hofmann glaubt, dass dieser Farbstoff derselbe sei wie die Fuchsinsäure, wir haben jedoch gefunden, dass derselbe ein Gemisch von zwei Stoffen, einem blauen und einen rothen Farbstoff ist.

Diese carmoisinrothe Substanz widersteht der Einwirkung kochender Alkalien, kann also nicht mit der Fuchsinsäure zusammengestellt werden, und wenn bei Hofmann's Versuch diese Säure entstünde, so müsste sie in den alkalischen Waschwässern sein, in welchen sich nicht die kleinste Menge davon findet; ausserdem ist die Entwickelung und das Bestehen dieses Farbstoffes abhängig von verschiedenen Umständen, Masse, Temperatur oder Zeit.

Erhitzt man dasselbe Gemenge, das sowohl im löslichen Theil als im Rückstand sehr schönes Carmoisinroth gab, während 30 Stunden, so entsteht in den bei 180° er-

ıltenen Producten keine Färbung; diess Resultat darf cht überraschen, denn beim Erhitzen eines Gemenges ın 3 Th. festen Fuchsin und 10 Th. Zweifach-Chlorkohnstoff unter denselben Umständen erhält man nur hellılbe Flüssigkeiten, alles Roth ist verschwunden.

Ferner erhielten wir durch Aenderungen in Temperar, Dauer des Versuchs und den resp. Mengen des Anilins ıd des Zweifach-Chlorkohlenstoffs Producte, welche viel icher an Farbstoff waren als die von Hofmann dargeellten. Um das Fuchsin zu erhalten, muss man den ıgenblick beobachten, in welchem es entsteht.

Es ist übrigens von Hofmann's rothem Farbstoff gleitet, der sich durch seine Unlöslichkeit in Kali kennichnet, und der in überwiegender Menge vorhanden ist.

Wir haben ferner versucht, was unter den von Hofann eingehaltenen Bedingungen die Mischung von ısserfreiem Zinnchlorid und Anilin gäbe, welche das oner Roth liefert.

9 Grm. Zinnchlorid und 16 Grm. Anilin wurden in verılossener Röhre während 30 Stunden auf ungefähr 180° ıitzt lieferten aber weder einen rothen noch einen vioten, sondern einen sehr lebhaft und rein blauen Farbıff, der bei einfachem Behandeln mit Wasser die thieriıe Faser in den schönsten Nuancen färbt.

Dieses Blau, das den Säuren widersteht, wird durch ıwache Alkalien dunkler, durch concentrirte violettroth. ı es seine Nuance und seine Reinheit in künstlichem chte behält, so wird es bald in der Industrie neben den ılen anderen gefärbten Derivaten des Anilins Anwenng finden. Wir wollen die Farbe *Pariserblau* nennen.

---

11) *Leichte Darstellung des Jod- und Bromwasserstoffäthers mittelst amorphen Phosphors.*

Von J. Personne.

(Compt. rend. t. LII, p. 468.)

In einer früheren Mittheilung (s. dies. Journ. LXXII, 12) habe ich gezeigt, dass sich der amorphe Phosphor

'en würde. Es ist gut, die Retorte in kaltes Wasser zu ıetzen und auch die Vorlage abzukühlen. Ist alles Brom :ugegossen, so entfernt man die Trichterröhre, giesst die geringe Menge des Destillats in die Retorte zurück und lestillirt nun ebenso wie beim Jodäthyl angegeben.

Die Darstellung des Bromäthyls nach diesem Verfahren gelingt ebenfalls sehr leicht, nur erfordert sie doppelt so viel Zeit wie beim Jodäthyl, und man erhält auch hierbei fast die berechnete Menge, so gaben 100 Grm. Brom 122, 115, 120 Grm. Product (berechnet 136 Grm.). Die Differenz rührt von den Verlusten an Brom her, die beim Eingiessen stattfinden.

Jodwasserstoffsäure. Man bringt in eine mit Glasstöpsel versehene tubulirte Retorte eine genügende Menge amorphen Phosphor, bedeckt mit einer Schicht Wasser, und fügt Jod zu während man schwach erwärmt, es entwickelt sich dann ein regelmässiger Strom von Bromwasserstoffgas, vollkommen frei von Joddampf.

---

12) *Ueber die Einwirkung der Jodüre des Methyls, Aethyls und Amyls auf einige Cyanüre.*

Die Beobachtung, dass sich Quecksilberchlorid in Gegenwart von Jodmethyl, -äthyl oder -amyl so leicht zersetzt, veranlasste Schlagdenhauffen, die Einwirkung dieser Körper auf die alkalischen und metallischen Cyanüre zu untersuchen (*Compt. rend. t. XLVIII, p.* 228).

Eine Lösung von *Cyankalium* der freiwilligen Verdunstung in Gegenwart einer alkoholischen Lösung von Jodmethyl oder -äthyl überlassen zersetzt sich nicht, sondern es dunsten einfach die flüchtigen Jodwasserstoffäther ab, auch beim Kochen einer alkoholischen Cyankaliumlösung mit den Jodverbindungen und mehrmaligem Zurückgiessen der Destillationsproducte wird das Cyankalium nicht zersetzt. Erhitzt man aber trocknes Cyankalium mit Alkohol und Jodäthyl oder Jodmethyl in verschlossener Röhre auf 100° im Wasserbad, so bedecken sich nach ½ Stunde die Wände der Röhre mit farblosen würfelförmigen Krystallen,

beim Oeffnen der Röhre entweicht kein Gas und man erkennt bei der Destillation des flüssigen Röhreninhaltes an dem Zwiebelgeruch, dass Cyanäthyl oder Cyanmethyl entstanden ist, auch giebt die Flüssigkeit mit alkoholischer Kalilösung und Eisenoxydoxydulsalzen einen reichlichen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag von Berlinerblau.

Cyankalium und Jodamyl zersetzen sich erst beim Erhitzen der Röhre auf 140° in einem Chlorcalciumbad. In der Röhre sind dann gleichfalls grosse farblose Krystalle von Jodkalium entstanden, beim Oeffnen zeigt sich der Geruch des Cyanamyls und es entsteht mit Kali und Eisensalz gleichfalls Berlinerblau.

Trocknes Cyanbaryum giebt mit den drei Jodverbindungen unter denselben Umständen Jodbaryum und den entsprechenden Cyanwasserstoffäther.

Cyanzink erlitt bei sechsstündigem Erhitzen auf 140—160° mit den Jodüren keine Zersetzung.

Cyansilber war nach 2 Stunden beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 160° im Oelbad zersetzt in Jodsilber und Cyanäthyl, ebenso *Cyanblei*, als ich 3,8 Grm. trocknes Cyanblei mit 4,6 Grm. Jodäthyl in der Röhre auf 180° erhitzte; das Jodblei war krystallisirt und eben so schön gelb gefärbt wie das aus Wasser krystallisirte.

Diese Doppelzersetzungen haben insofern Interesse als sie mit im Allgemeinen unlöslichen Körpern in Gegenwart von flüchtigen Verbindungen eintreten, die bei gewöhnlicher Temperatur ohne alle Wirkung auf sie sind.

---

13) *Das sogen. Leucinsäurenitril*,

welches früher von Hesse unter den Fäulnissproducten der Hefe beschrieben ist (s. dies. Journ. LXX, 38), findet sich nach Limpricht und Hesse (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 201) in geringerer Menge auch in dem aus Horn mittelst Schwefelsäure bereiteten Tyrosin. Man kocht letzteres mit Weingeist aus, verdampft den Auszug und krystallisirt den Rückstand davon mehrmals aus heis*sem absoluten* Alkohol um. Dann scheidet sich das Leu-

cinsäurenitril in langen seideglänzenden Nadeln aus, die zwischen 173—180° unverändert sublimiren, schwer in Aether, leicht in starkem Weingeist, kaum in kalten, mehr in heissen Wasser sich lösen und die schon früher angegebene Zusammensetzung $C_{12}H_{11}NO_2$ besitzen.

Die Verf. meinen, dass der Stoff auch im thierischen Organismus werde angetroffen werden, da er in dem bei Fäulniss von Proteïnsubstanzen (Hefe) entstandenen sogen. Pseudoleucin enthalten war und bei Einwirkung von Säure auf Proteïnsubstanzen entsteht.

---

14) *Grüne und violette mineralische Farbstoffe.*

Salvétat (*Compt. rend. t. XLVIII, p.* 295) beschreibt einige grüne und violette Farbstoffe, von welchen die ersteren in gewissen Fällen die grünen Arsenik- oder Kupferfarben ersetzen können.

Chromgrün, dargestellt in den verschiedensten Nuancen durch Glühen von Chromsesquioxyd, Thonerdehydrat und kohlensaurem Kobaltoxyd in einer oxydirenden Atmosphäre, zeigt sich als sehr reicher und beständiger Farbstoff, und könnte mit Vortheil in der Malerei, Zeugdruckerei und auf Papier angewendet werden. Man kann bei gewissen Verhältnissen dieser Bestandtheile sogar mehrere blaue Farben darstellen.

Chromoxydhydrat. Dasselbe gilt von dieser prächtigen Farbe, die in der feineren Malerei schon lange unter den Namen Smaragdgrün oder Pannetier's Grün bekannt ist; das Verfahren zur Darstellung wurde aber geheim gehalten.

Wenn man ein Gemenge von saurem chromsauren Kali und krystallisirter Borsäure vorsichtig zum Rothglühen erhitzt, so entsteht unter Entweichen von Wasser und Sauerstoffgas eine grüne Masse, die als borsaures Chromoxydkali betrachtet werden kann.

$$8(BO_3,3HO)+KO,2CrO_3=Cr_2O_3,6BO_3+KO,2BO_3+24HO+O_3.$$

Wasser zersetzt dieses Borat und es bleibt unter Ausziehung von Borsäure und borsaurem Kali grünes Chromoxydhydrat von der Formel $Cr_2O_3,2HO$ zurück.

Dasselbe zeigt besondere Eigenschaften, denn es löst sich nur bei sehr anhaltendem Kochen in Salzsäure, beim Erhitzen wird es vor beginnender Rothgluth braun und verliert sein Wasser.

Die Zersetzung des Doppelborats von Chromoxyd und Kali ist begleitet von einer Veränderung der Farbe und bedeutendem Aufschwellen; giesst man das Wasser in kleinen Mengen auf, so tritt Wärmeentwickelung ein.

Durch Zusatz von Thonerde zu dieser Farbe kann die Nuance sehr verändert werden.

Rosa und *Violett* von *Kobalt*. Wenn man ein Kobaltsalz mit phosphorsaurem Natron fällt, so entsteht ein sehr schön rosa gefärbter Niederschlag, der blos an der Luft getrocknet zu werden braucht.

Man weiss, dass das Eisenoxyd beim Glühen je nach der Temperatur eine orange bis ins Violette spielende Farbe annimmt. Aehnlich verhält sich das phosphorsaure Kobaltoxyd, seine Farbe wechselt mit der Temperatur von Rothviolett bis Blauviolett.

Nickelgelb. Das lufttrockne grünlichweisse Nickelphosphat wird in der Rothgluth gelb und kann in diesem Zustande als Farbe dienen.

---

15) *Notiz über Kohlensäurebestimmung.*

Als das Barytwasser nach Absorption der Kohlensäure durch Filtration vom Niederschlag befreit wurde, ergaben sich so hohe Werthe für die nach der Titrirung berechnete Kohlensäure, dass die Filtration an sich die Schuld zu tragen schien. In der That hat auch Herr Dr. Eisenstuck bei Titrirung von Barytwasser, was unter Ausschluss aller Kohlensäure durch Papier filtrirt worden war, gefunden, dass das Papier eine nicht unbeträchtliche Menge Barythydrat selbst aus verdünnten Lösungen ausfällt. Es hat mich dieses unvermuthete Verhalten etwas misstrauisch gegen einige Werthe gemacht, die ich in meiner Abhandlung über die Capacität der Phosphorsäure (dies. Journ. LXXX, 193) mitgetheilt habe, es ist mir leider noch nicht möglich gewesen, durch das Experiment mich zu vergewissern, ob ich der Absorptionskraft der Pflanzenfaser für Alkalien und alkalische Erden in verdünnter alkalischer Lösung hinreichend Rechnung getragen habe. A. Müller.

XLVIII.

Chemische Untersuchung einiger Mineralquellen zu Soden und Neuenhain.

Von

Dr. **W. Casselmann.**

Der am südlichen Abhange des Taunus gelegene, erst in der letzten Zeit sehr in Aufnahme gekommene Kurort *Soden* ist durch seinen grossen Reichthum an Quellen besonders ausgezeichnet. Man kennt deren bis jetzt **24**, von denen aber nur **13** bis **15** gefasst sind und zu medicinischen Zwecken benutzt werden. Das unmittelbar nördlich von Soden ansteigende Gebirge besteht aus Sericitschiefer, dessen Schichten im Allgemeinen aus Nordost gegen Südwesten streichen und zu **45** bis **50°** nach Nordwest einfallen. An den südlichen Abhängen des Gebirges legen sich die aus Kies, grauem Letten und Litorinellenkalk bestehenden Tertiärschichten des Monithales an, welche von Alluvialletten überlagert werden. Die Quellen kommen theils unmittelbar auf oder nur in geringer Entfernung von der Grenze des Sericitschiefers zu Tage, zeigen aber nicht alle in ihrer Zusammensetzung bedeutende Verschiedenheiten. Der vorherrschende Bestandtheil in allen ist das Kochsalz, welches jedoch in den reicheren **1,5** p.C. nicht übersteigt. In früheren Zeiten hat man die Quellen (namentlich Nr. VII) gradirt und versotten, was sich jedoch später, nachdem an mehreren anderen Orten reichere Quellen und Salzlager erbohrt worden waren, nicht mehr rentiren konnte, weswegen die Salzgewinnung bereits seit etwa **30** Jahren eingestellt worden ist.

Die Temperatur sämmtlicher Quellen ist höher als die der Atmosphäre, überstieg aber bei den früher bekannten **24,38°** C. nicht, so dass den Bädern, die aus ihnen entnommen wurden, die erforderliche Temperatur durch künstliche Wärme ertheilt werden musste. Die Hoffnung, eine reichere und wärmere Quelle zu Tage zu fördern, veranlasste

die Nassauische Regierung in der Nähe der Quellen Nr. VI und Nr. VII ein Bohrloch niederzutreiben, welches denn auch eine für den Kurort sehr wichtige *Sprudelquelle* geliefert hat. Die betreffenden Bohrarbeiten und die Art und Weise wie die neue Quelle gefasst wurde, sind ausführlich von dem diese Arbeiten leitenden Herrn Bergmeister Giebeler zu Wiesbaden in Heft XIII der Jahrbücher des Vereins für Naturkunde im Herzogthum Nassau geschildert worden, hier möge aus dieser Quelle nur das Folgende erwähnt werden. Die Arbeiten begannen im Februar 1857; der Bohrschacht erreichte, nachdem er durch Dammerde, alten Bauschutt, Alluvialletten und schwache Torfschichten abgeteuft war, schon in 15,6 Fuss Nass. (1 Fuss = 10 Zoll = 0,3 Meter) Sericitschiefergerölle; das auf seiner Sohle nach Kind's Methode mit einem Durchmesser von 1,22 Fuss angesetzte, durch eine fortlaufend eingeführte eiserne Röhrentour geschützte Bohrloch erreichte in 26 Fuss Tiefe den Sericitschiefer, und wurde darin bis zum 16. August 1858 bis zu einer Tiefe von 700 Fuss niedergebracht. Die genannte Weite des Bohrlochs wurde jedoch nur so lange beibehalten, als es in den oberen, verwitterten Schieferschichten stand, nach Erreichung des festen Gesteins erhielt es 1 Fuss Durchmesser und eine demselben entsprechende eiserne Röhrentour.

Die Leitung der chemischen Untersuchung des erbohrten Wassers war mir von der Landesregierung übertragen worden, und die an Ort und Stelle auszuführenden Versuche wurden theils von mir selbst, theils von Herrn Bergmeistereiaccessist Müller ausgeführt. Die Bestimmung des Chlorgehaltes geschah, wenn es nur auf eine annähernde Ausmittellung ankam, nach der Methode von Mohr durch Titriren mit salpetersaurem Silberoxyd unter unter Zuhülfenahme von chromsaurem Kali. Der Einfachheit wegen ist im Nachstehenden dieser Chlorgehalt stets als Kochsalz angeführt.

Schon auf der Sohle des Bohrschachtes zeigte sich eine Quelle von 0,5 p.C. Kochsalz mit einer Temperatur von 12,5°, welche sich beim Einsenken des Bohrtäuchers

in diesen hineinzog und bei 32 Fuss Tiefe eine nicht unbedeutende Gasentwickelung beobachten liess. Der Salzgehalt stieg im Verlaufe der Bohrarbeiten allmählich bis zu 550 Tiefe auf 1,78 bis 1,80 p.C., blieb aber von da an bis zur Beendigung derselben unverändert, die mit dem Geothermometer auf dem tiefsten Punkte gemessene Temperatur stieg ebenso allmählich auf 35,75° bis zu 660 F. Tiefe, und blieb von da an, während sie in den vorhergehenden 40 F. noch um einen ganzen Grad gestiegen war, constant. Da hieraus geschlossen werden musste, dass eine Vermehrung des Salzgehaltes bei Fortsetzung des Bohrers wohl nicht zu erwarten sei, eine wesentliche weitere Temperaturerhöhung aber sehr viel bedeutendere Tiefarbeiten erfordern würde und letztere den anderen benachbarten Quellen gefahrbringend erschienen, so wurde die Bohrung bei 700 F. Tiefe eingestellt.

Auch die Kohlensäure vermehrte sich während der Fortschritte der Bohrarbeiten. Bei 74 F. Tiefe erreichte ihr Betrag bereits eine solche Höhe, dass das Wasser in dem Zwischenraum zwischen den beiden Röhrentouren längere Zeit sprudelartig überströmte, bei 107 F. Tiefe erschienen zwölf solcher Sprudel von geringerer Dauer, eine Erscheinung, welche sich im Verlaufe der Bohrarbeiten noch öfter und zwar in gesteigerter Stärke wiederholte, so dass Sprudel entstanden, welche 3 bis 5 Stunden anhielten.

Zur Ausbüchsung des Bohrloches wurde eine Röhrentour von Eichenholz bis auf den tiefsten Punkt eingelassen. Dieselbe bestand aus Eichenstämmen, welche auf einen Durchmesser von 9 Zoll abgedreht und auf 3,5 Zoll lichte Weite durchbohrt waren. Bei der Zusammenfügung derselben wurde das untere conisch zugespitzte Ende jeder in das ebenso erweiterte obere Ende der folgenden eingefügt, und um die Verbindungsstelle ein kupferner, stark verzinnter Muff mit Holzschrauben befestigt. Die untersten 150 Fuss waren, um der Quelle den Eintritt zu ermöglichen, mit zahlreichen Löchern versehen. In diese hölzerne Röhrentour wurde zuletzt eine 300 Fuss lange, gut verzinnte kupferne Steigröhre mit einem 9 Linien

weiten Mundstück eingelassen, welche über der Schachtsohle 20 Fuss und über der Erdoberfläche 4,5 Fuss hervorragt.

Das Niveau der Quelle stand im Innern des Rohres bis 7 Fuss unter der Sohle des Bohrschachtes. Um sie nach Belieben heben und abstellen zu können, ist in der Steigröhre, in 1,5 Fuss Höhe über der Sohle des Bohrschachtes ein Dreiweghahn eingeführt, welcher durch ein seitlich angebrachtes Rohr mit einer doppelt wirkenden Saug- und Druckpumpe in Verbindung steht. Nach dem ersten Anpumpen erschien der Sprudel in einer Höhe von 16 bis 18 Fuss über der Oeffnung der Steigröhre, ging aber nach Verlauf von 2½ Stunden auf die Höhe von 7 Fuss zurück, in welcher er sich während des Sommers 1859 bis in den November, wo er abgestellt wurde, constant erhielt. Auf die Veränderungen, welche er später zeigte, werde ich weiter unten zurückkommen.

Die geschilderten Bohrarbeiten waren die Veranlassung, dass ausser der neuen Quelle noch mehrere andere zu *Soden* und die in dem benachbarten *Neuenhain* analysirt wurden, welche entweder bisher noch gar nicht oder doch vor längerer Zeit*) untersucht waren. Die Methode der Analyse und deren Resultate theile ich im Nachstehenden mit.

Die Sodener Mineralquellen zerfallen ihrem chemischen Charakter nach in zwei verschiedene Classen. Ein Theil (Nr. I, III und X), in Ansehung des Gesammtgehaltes an festen Bestandtheilen und an Kohlensäure zu den schwächeren gehörend und in einem von den übrigen ziemlich bestimmt abgesonderten Rayon liegend, enthält kohlensaures Natron und kann daher alle alkalischen Erden nur in Form von kohlensauren Salzen enthalten, die anderen (XVIII, IV, VI, VII und Sprudel) sind alle rein salinische Quellen, in welchen sich auch Gyps, Chlorcalcium und Chlormagnesium vorfindet. Das Verhältniss ihrer Bestand-

*) Untersuchung der Mineralquellen zu Soden von Justus Liebig. Wiesbaden, gedruckt bei Enders. 1838. v. Liebig analysirte die Quellen III; VI, A; VI, B; VI, C; XVIII und XIX.

theile unter einander ist übrigens bei den einzelnen so verschieden, dass sie keineswegs als dieselbe Quelle, welche vielleicht nur mit verschieden reichhaltigen Zuflüssen süssen Wassers in Verbindung stände, betrachtet werden können.

Bei der Ausmittelung der Gesammtmenge der festen Bestandtheile der Quellwasser wurde die Austrocknung des Abdampfungrückstandes stets bei 150° vorgenommen.

Die in dem Wasser vorhandenen Mengen von *Schwefelsäure* und *Chlor* wurden in der gewöhnlichen Weise durch Chlorbaryum, beziehungsweise salpetersaures Silberoxyd bestimmt. Die Schwefelsäure nahm man in den alkalischen Quellen als an Kali, in den übrigen als an Kalkerde und nur einen Ueberschuss über den hierzu erforderlichen Betrag als an Kali gebunden an. Zur Bestimmung des *Broms* wurden stets 20 bis 40 Liter nach Hinzufügung von Soda, wenn solche nicht bereits im Wasser vorhanden war, zuletzt im Wasserbad, zur staubigen Trockenheit verdampft und der Rückstand mit 90proc. Alkohol erschöpft. Die erhaltene Lösung wurde abermals zur Trockne destillirt und der Rückstand mit absolutem Alkohol in der Siedhitze bis zur Auflösung aller Bromverbindungen behandelt. Letzteres Verfahren wurde so lange wiederholt, bis das Brom in einem Rückstande concentrirt war, der nur wenige Gramme wog. Dieser wurde nun in Wasser gelöst, und in dem Gemenge von Chlor- und Bromsilber, welches durch etwas überschüssiges salpetersaures Silberoxyd gefällt worden war, das Brom durch Behandeln in einem Strome von Chlorgas bestimmt. In einigen Quellen war der Bromgehalt so gering, dass er auf die angegebene Weise nicht ermittelt werden konnte. Alsdann begnügte ich mich mit der Nachweisung desselben in dem Rückstande der alkoholischen Extracte mit Hülfe von Chlorwasser und Aether. In den nicht alkalischen Quellen wurde das Brom als an Magnesium gebunden angenommen, in den alkalischen konnte es nur in Verbindung mit Natrium vorhanden sein. Einige Quellen enthielten auch eine nachweisbare Spur *Jod*, die freilich so gering war, dass eine quantitative Bestimmung unausführbar erscheinen musste. Wenn näm-

lich die wässrige Lösung des Rückstandes des alkoholischen Extractes, welcher von 20 bis 40 Liter Wasser erhalten war, mit Palladiumchlorür versetzt worden war, bildeten sich nach längerer Zeit ganz geringe Mengen eines schwarzen Absatzes, welche beim Kochen mit Sodalauge in letzterer Jodnatrium entstehen liessen, wie man sich an schwachen aber deutlichen Reactionen mit Salpetersäure und Stärkelösung, und mit Salpetersäure und Chloroform überzeugte.

Zur Bestimmung der *Alkalien* wurde die Kieselsäure aus dem Wasser durch Abdampfen zur Trockne mit etwas überschüssiger Salzsäure, die Schwefelsäure nach dem Auflösen des Rückstandes in Wasser durch Chlorbaryum, das Eisenoxydul, die Thonerde, die Kalkerde und die hinzugefügte Baryterde durch Ammoniak, oxalsaures Ammoniak und etwas kohlensaures Ammoniak entfernt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde in einem Platintiegel zur Trockne gedampft, der Rückstand zur Entfernung des Salmiaks geglüht, in Wasser gelöst, die Lösung mit Quecksilberoxyd vermischt, abermals zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Entfernung der Quecksilberverbindungen geglüht, wiederum mit Wasser behandelt und die Lösung von der ungelöst gebliebenen Bittererde abfiltrirt. Beim Eindampfen dieser Lösung setzte sich fast immer noch kohlensaure Kalkerde und Bittererde ab, weswegen dieselbe dem ganzen Verfahren, welches zur Abscheidung dieser beiden Erden erforderlich ist, noch einmal unterworfen wurde. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde mit ein wenig Salzsäure versetzt, wieder zur Trockne verdampft, der Rückstand, welcher Kalium, Natrium und Lithium in Verbindung mit Chlor enthielt, nach dem Glühen gewogen und hierauf nach erfolgtem Wiederauflösen zur Bestimmung des *Chlorkaliums* mittelst Platinchlorid in der gewöhnlichen Weise benutzt. Um die Menge des *Chlorlithiums* auszumitteln wurden 20 bis 40 Liter unter Zusatz von einer zur Fällung aller Kalk- und Bittererdesalze hinreichenden Menge Soda zur Trockne verdampft und der Rückstand mit siedendem Wasser erschöpft, so dass auch alles kohlensaure Lithion in Lösung sein musste. Die Flüssigkeit

wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure abermals zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Aetheralkohol, dem eine geringe Menge Salzsäure zugesetzt war, erschöpft. Letztere Lösung wurde wieder zur Trockne destillirt und der Rückstand abermals mit angesäuertem Aetheralkohol behandelt, und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis Aetheralkohol Alles, ohne einen Rückstand zu lassen, auflöste. Die so erhaltene Lösung wurde wieder zur Trockne verdampft und der Rückstand nach schwachem Glühen als Chlorlithium gewogen. Nach Abzug des Chlorkaliums und des Chlorlithiums ergab sich der Betrag des *Chlornatriums*. Von der so gefundenen Chlorkaliummenge konnte jedoch nur derjenige Betrag als im Wasser von vornherein vorhanden angenommen werden, welcher nach Abzug der dem etwa vorhandenen schwefelsauren Kali entsprechenden Menge übrig blieb.

Die Prüfung, ob ein Theil des *Natriums* als *kohlensaures* Salz im Wasser vorhanden war, wurde mit Mengen von 10 bis 20 Liter vorgenommen. Dieselben wurden, zuletzt im Wasserbade, zur Trockne verdampft, der Rückstand, zur Entfernung etwa vorhandener Salze mit organischen Säuren mit Alkohol extrahirt und sodann mit Wasser behandelt. Die wässrige Lösung wurde bis zur Krystallisation eingeengt, die Mutterlauge unter der Luftpumpe zur Trockne gebracht und der Rückstand wieder mit wenig Wasser behandelt. Bei einigen Quellen reagirte diese Lösung stark alkalisch, brauste mit Salzsäure und erzeugte mit Chlorcalcium-, Gyps- und Manganvitriollösung etc. Niederschläge, welche mit Säuren Kohlensäure entwickelten. Von den Wässern, in welchen auf diese Weise Soda gefunden war, wurde natürlich mehr Chlornatrium erhalten, als der nach Abzug des Chlorkaliums und Chlorlithiums noch disponibeln Chlormenge entsprach. Der sich hieraus ergebende Ueberschuss von Natrium musste als Bromnatrium und als kohlensaures Natron in Rechnung gebracht werden. In der Neuenhainer Quelle wurde die Menge des kohlensauren Natrons direct und zwar maassanalytisch mit Hülfe von Natronlauge und Oxalsäurelösung bestimmt. In den Quellen, welche kein kohlensaures Na-

tron enthielten, fand sich dagegen mehr Chlor vor, als dem erwähnten Chlornatrium entsprach.

Zur Bestimmung des *Ammoniaks* wurden 2 Liter mit Salzsäure schwach übersättigt, rasch auf ein kleines Volumen eingedampft und in eine Tubulatretorte übergefüllt, welche mit einer Vorlage luftdicht in Verbindung stand. In den Tubulus der Vorlage war ein mit Glasstücken gefülltes Glasrohr luftdicht eingefügt, durch welches verdünnte Salzsäure in die Vorlage eingegossen wurde. Zu der Flüssigkeit in der Retorte brachte man etwas überschüssige Natronlauge und destillirte sie alsdann bis auf einen kleinen Theil in die Vorlage hinüber. Die so erhaltene Salmiaklösung wurde abermals auf ein kleines Volumen eingedampft und der Salmiak mit Platinchloridlösung in der gewöhnlichen Weise abgeschieden. Derselbe Versuch wurde ohne Wasser, nur mit den nämlichen Mengen der angewandten Reagentien wiederholt, und die hierbei erhaltene Menge Platinsalmiak von der eben erwähnten abgezogen.

In den alkalischen Wässern wurde die gefundene Ammoniakmenge als kohlensaures Salz, in den übrigen als Salmiak in Rechnung gebracht.

Die Abscheidung des Eisenoxyduls, Manganoxyduls und der Thonerde einerseits von Kalk- und Bittererde andererseits geschah, nach Entfernung der Kieselsäure, durch Schwefelammonium mit der Vorsicht, dass die Fällung nach Wiederauflösung des ersten Niederschlags wiederholt wurde, um sicher zu sein, dass keine Kalkerde mit niedergefallen sei. Die *Kalkerde* wurde in der gewöhnlichen Weise durch oxalsaures Ammoniak, die *Bittererde* durch phosphorsaures Ammoniak bestimmt. Die Trennung des Eisens (als Oxyd) und der Thonerde von Manganoxydul geschah durch kohlensaure Baryterde und die des Eisenoxyds von der Thonerde durch Kali. Zur Bestimmung des *Manganoxyduls* und der *Thonerde* wurden stets mehrere Liter verwandt, letztere aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure und kohlensaures Ammoniak gefällt, und ersteres aus der Baryterde enthaltenden Flüssigkeit, nach Entfernung dieser Erde mittelst Schwefelsäure, durch kohlen-

saures Natron in der Wärme gefällt. (Abdampfungen von Flüssigkeiten, in denen Thonerde bestimmt werden sollte, wurden stets in Platingefässen vorgenommen.) Das *Eisen* wurde nach Wiederauflösen des Oxyds mit Ammoniak niedergeschlagen. Mitunter wurde das Eisen auch maassanalytisch durch Chamäleon bestimmt.

In den alkalischen Quellen waren, wie bereits bemerkt, Kalkerde und Bittererde nur als kohlensaure Salze enthalten, die anderen Quellen enthielten jedoch auch Gyps, Chlorcalcium und Chlormagnesium. Um die Menge dieser Salze zu bestimmen, wurde eine Portion Wasser mehrere Stunden im Kochen erhalten, und das dabei verdampfende Wasser stets wieder ersetzt. Es wurde hierauf die Kalkerde in dem Niederschlage und in der Lösung besonders bestimmt und die erstere als kohlensaures Salz in Rechnung gebracht. Für die letztere wurde zuerst die Schwefelsäure in Anspruch genommen und was alsdann noch übrig blieb als Chlorcalcium berechnet. Hierdurch war noch nicht alles Chlor gebunden; der Rest wurde daher als mit Magnesium verbunden angesehen. Die übrige Bittererde musste alsdann mit Kohlensäure verbunden sein. Es ist richtiger, die Quantitäten der löslichen Bittererde in der eben geschilderten Weise zu berechnen, als sie in ähnlicher Weise wie die Kalkerdeverbindungen in dem durch Kochen erhaltenen Niederschlage und der davon abfiltrirten Flüssigkeit direct bestimmen zu wollen, weil die kohlensaure Bittererde auch in salzhaltigen Flüssigkeiten gar nicht unbeträchtlich löslich ist. Letzteres Verfahren wurde nur einmal, bei der Analyse des Wassers der Sprudelquelle aus 107′ Tiefe angewandt.

Die *Kohlensäure* wurde stets maassanalytisch bestimmt. In ein kurz zuvor filtrirtes Gemisch von Chlorcalciumlösung und hinreichendem Salmiakgeist wurde mit einem Stechheber ein abgemessenes Wasservolumen eingetragen. Bei der Quelle Nr. III, welche aus einer Röhrenfassung ausläuft, war diess nicht möglich, weswegen die mit dem genannten Flüssigkeitsgemisch vermengte Wassermenge dem Gewicht nach bestimmt wurde. Nachdem die Flaschen, worin man die Vermischung vornahm, fest verkorkt und

und gut umgeschüttelt waren, liess man den entstandenen Niederschlag sich gut absetzen und wusch ihn durch Decantation aus, wobei die über demselben stehende, sich sehr leicht vollkommen klärende Flüssigkeit mittelst eines Quetschhahnhebers abgezogen wurde. Der Niederschlag wurde sodann in einem bekannten, überschüssigen Volum verdünnter Salpetersäure aufgelöst und der Ueberschuss der letzteren durch Natronlauge und dieselbe Salpetersäure gemessen. Von dem so ausgemittelten Gesammtgehalt an Kohlensäure wurde diejenige abgezogen, welche an Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalkerde, Bittererde, Natron und Ammoniumoxyd zu neutralen Salzen gebunden war. Der Unterschied ergab den Gehalt an *freier Kohlensäure*.

Zur Prüfung auf *Arseniksäure* wurden 20 Liter bis auf ein kleines Volum eingedampft, letzteres mit Salzsäure vermischt und nach einigem Digeriren filtrirt. Die erhaltene Lösung wurde mit schwefliger Säure versetzt, bis zur Entfernung des Ueberschusses der letzteren gekocht und mit Schwefelwasserstoff übersättigt. Den erhaltenen Niederschlag behandelte man nach dem Trocknen mit rother rauchender Salpetersäure, und die dabei gewonnene Lösung versetzte man mit einem Gemenge von Salmiakgeist, Salmiak- und Bittersalzlösung. Mehrere Quellwässer ergaben hierbei einen Niederschlag, der bei nachherigem Auflösen in verdünnter Salzsäure und Behandeln der Lösung mit schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff deutlich gelbe Flocken absetzte, also sich bestimmt als arseniksaures Bittererdeammoniak herausstellte; aber nur der aus dem Wasser der Quelle Nr. IV erhaltene Niederschlag war wägbar.

Die von dem zuerst erwähnten, durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs, mit angesäuertem molybdänsauren Ammoniumoxyd versetzt. Nur wenn hierbei nach längerem Stehen in der Wärme ein Niederschlag entstand, wurde die Gegenwart von *Phosphorsäure* angenommen. War derselbe zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure ausreichend, so wurde er in

Ammoniak aufgelöst und die Phosphorsäure wie gewöhnlich durch Bittersalz abgeschieden.

Es wurde auch auf die Gegenwart von *Baryt-* und *Strontianerdeverbindungen* geprüft, indem man den Rückstand von 20 bis 30 Liter mit Salzsäure behandelte, was dabei ungelöst blieb mit Kalilauge auskochte, nach dem Verdünnen mit Wasser noch etwas schwefelsaures Kali hinzufügte und den alsdann bleibenden Rückstand mit Soda, der zur Verbrennung der vorhandenen organischen Substanzen etwas Salpeter zugefügt war, zusammenschmolz. Die geschmolzene Masse liess beim Behandeln mit Wasser einen schwachen Rückstand, der, nach gehörigem Auswaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Gypslösung versetzt wurde. Bei einigen Quellen entstand ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde. Die ganze Masse wurde nun wieder zur Trockne verdampft und, nachdem die darin enthaltenen Erdsalze durch Schmelzen mit Soda, Auswaschen der löslichen Verbindungen, Auflösen in Salzsäure und Eindampfen in Chlormetalle verwandelt worden waren, wurde auf die Gegenwart der *Strontianerde* mit Hülfe der Alkoholflamme geprüft. Es konnte dieselbe jedoch in keiner Quelle aufgefunden werden.

Von der Gegenwart der *Borsäure* und *Salpetersäure* in allen untersuchten Quellen konnte man sich jedoch leicht überzeugen, wenn man nur mehrere Liter Wasser eindampfte und wenige Tropfen der Mutterlauge mit Curcumapapier auf die erstere, und mit einer Auflösung von Brucin in Schwefelsäure auf die andere der genannten Säuren prüfte.

Auch *Fluorverbindungen* konnten in den meisten untersuchten Quellwässern nachgewiesen werden, wenn man mehrere Liter derselben unter Zusatz der erforderlichen Menge Chlorcalciums eintrocknete, den Rückstand mit überschüssiger, verdünnter Essigsäure im Wasserbade abermals zu Trockne dampfte und so lange erhitzte, bis aller Geruch nach Essigsäure verschwunden war, sodann mit Wasser behandelte, das ungelöst Gebliebene, nach dem Trocknen, mit Schwefelsäure, unter Zusatz von wenigen

Stücken Marmor erhitzte, und die sich entwickelnden Gase in Ammoniakflüssigkeit leitete. Wurde letztere Flüssigkeit filtrirt, in sehr gelinder Wärme in einem Platintiegel zur Trockne verdampft, und der Rückstand, während ein mit Wachs überzogenes, an einer kleinen Stelle wieder entblösstes Glas den Tiegel bedeckte, mit Schwefelsäure etwas erwärmt, so konnte man bei einigen Quellen, nach Entfernung des Wachses, durch Anhauchen die Zeichnung der von Wachs vorerst entblösst gewesenen Stelle wieder hervorgerufen, in Folge davon man auf die Gegenwart geringer Mengen von Fluor schloss.

Die zuletzt genannten vier Substanzen waren jedoch in so geringer Menge vorhanden, dass eine quantitative Bestimmung derselben nicht ausgeführt werden konnte. Alle analysirten Quellwässer enthielten *organische Substanzen*, welche nicht näher untersucht wurden.

Es erscheint mir zweckmässig, die Angaben der einzelnen Zahlenresultate der verschiedenen Wägungen etc. (welche übrigens sämmtlich im Jahrbuche des Vereins für Naturkunde im Herzogthum Nassau, Heft XV, p. 139 u. f. und in einer daraus abgedruckten Specialbrochüre, deren Titel mit dem gegenwärtiger Abhandlung übereinstimmt — Verlag von J. Niedner, Wiesbaden — niedergelegt sind), zu übergehen, und unter der Bemerkung, dass alle einzelne Bestimmungen zwei Mal ausgeführt und aus den innerhalb der Grenzen unvermeidlicher Beobachtungsfehler gut übereinstimmenden Resultaten die Mittelzahlen angenommen wurden, die Resultate der Analysen in nebenstehender Tabelle mitzutheilen.

Uebergehen dürfen wir jedoch nicht, dass in einzelnen Fällen von der oben geschilderten Methode der Analyse nicht unwesentlich abgewichen werden musste.

So besonders bei der Analyse des Wassers, der Sprudelquelle, welches während der Bohrarbeiten, als dieselben bis 107 Fuss Tiefe vorgerückt waren, mit dem Soolschöpfer gefördert wurde, namentlich bezüglich der Bestimmung der Gesammtmenge der Kohlensäure, welche sich nur mit annähernder Genauigkeit ausführen liess.

...den und der Stahlquelle zu Neuenhain.

	Nr. III.		Neuenhainer Quelle.
	1859.	von Liebig. 1859.	1860.
Tem...°	22,69°	22,5°	13°
Ge...			
in...mt	1,14	— —	nicht bestimmt
Spe...	1,00446	1,00323	1,00049
Ge...			
th...			
Chl...	0,34258	0,34028	0,018105
Chl...	0,01191	0,01690	0,002142
Chl...	0,00022	— —	0,000015
Chl...	— —	— —	— —
Chl...	— —	— —	— —
Bro...	0,00007	— —	0,000004
Bro...	— —	— —	— —
Jod...	— —	— —	— —
Jod...	— —	— —	— —
Sch...	0,00408	— —	0,001186
Sch...	— —	0,00335	— —
Sch...	— —	— —	Spur
Kal...	0,01347	— —	0,004633
Kal...	0,06393	0,05832	0,026682
Kal...	0,03784	0,03431	0,006982
Kal...	0,00118	0,00398	0,004503
Kal...	0,00012	— —	0,000584
Kie...	0,00261	0,00302	0,009414
Th...	0,00016	0,00003	Spur
Ph...	— —	— —	Spur
Ar...	— —	— —	Spur
Sal...	Spur	— —	Spur
Bo...	Spur	— —	— —
Flu...	— —	— —	— —
Or...ge	geringe Menge	— —	geringe Menge
	0,47127	0,46019	0,074250
Di...	0,47556	0,47020	0,072976
Ch...	— —	— —	— —
Ko...	0,00072	— —	0,000300
Fr...	0,20098	0,20741	0,249535
Di...	101,55	104,77	126,08
Di...	102,03	105,10	126,14
Sc...	— —	— —	— —

Um die Kohlensäure in der Teufe zu binden, hatte der die Bohrarbeiten beaufsichtigende Herr Accessist Müller, da eine geeignetere Vorrichtung nicht zu beschaffen war, Flaschen, in welchen eine genau abgemessene Mischung von Chlorbaryumlösung und Salmiakgeist eingebracht war, nach gehöriger Verschliessung vor Ort hinabgelassen. Der Stopfen wurde daselbst in geeigneter Weise entfernt und die Flaschen, nachdem sie sich mit Wasser gefüllt hatten, empor gezogen. Bei diesem Verfahren musste nothwendig, da das Wasser unter dem Drucke einer Wassersäule von 107′ Höhe mit grosser Vehemenz in die Flaschen hineingedrungen sein, und dadurch einen Theil der bereits gefällten kohlensauren Baryterde hinausgetrieben haben wird, ein Verlust an der zu bestimmenden Kohlensäure eintreten.

Nach der Ankunft der Flaschen in Wiesbaden wurde der Stand der Flüssigkeit im Halse mit einem Feilstrich markirt und später, nachdem sie geleert und im Innern getrocknet worden waren, der Inhalt der Flaschen bis zu dieser Marke gemessen. Das Resultat dieser Messung ergab, nach Abzug des bekannten Volumens des eingefüllten Gemenges von Salmiakgeist und Chlorbaryum, die betreffende Wassermenge. Da jedoch die gefüllten Flaschen nach ihrem Emporziehen aus dem Bohrloch, um den Stopfen aufsetzen zu können, etwas entleert werden mussten, so wurde hierbei abermals eine Quantität gefällter kohlensaurer Baryterde und auch eine nicht zu bestimmende Menge des angewandten Wassers entleert. Die Bestimmung der Wassermenge konnte daher ebenso wenig, wie die Sammlung aller gefällten kohlensauren Baryterde völlig genau ausgeführt werden.

Nachdem die Fassung der Quelle, in dem bis auf 700 Fuss Tiefe fortgeführten Bohrloch vollendet war und der Sprudel sich längere Zeit constant gezeigt hatte, so dass er ein völlig klares, aber beim Stehen an der Luft bald sich trübendes und einen starken gelben Absatz bildendes Wasser von rein salzigem Geschmack auswarf, wurde am 2. Mai 1859 die zweite Analyse vorgenommen.

Ein *Schwefelwasserstoffgehalt* macht sich in der Sprudelquelle schon für den Geruch weithin bemerkbar, doch zeigte sich, dass die in dem ausgeworfenen Wasser aufgelöste Menge desselben äusserst gering und kaum messbar ist. Wird ein Liter Wasser mit einer mit Salzsäure vermischten Lösung von Dreifach-Chlorarsenik oder von Chlorcadmium versetzt, so bildet sich, selbst nach mehrtägigem Stehen, nicht der geringste Niederschlag von Schwefelarsenik oder von Schwefelcadmium. Wird ein halbes Liter mit Stärkelösung und sodann mit einer Jodlösung versetzt, so tritt die Bläuung der Flüssigkeit zwar erst nach Hinzufügung von mehreren Milligrammen Jod ein, allein eine gleiche Wirkung übt auch die in dem Wasser enthaltene Menge des kohlensauren Eisenoxyduls aus, wie directe Versuche bewiesen haben, weswegen eine maassanalytische Bestimmung des Schwefelwasserstoffs unausführbar war. — Aus einer sauren Lösung von Quecksilberchlorid fällt das Wasser einen sehr geringen, weissen, Schwefelquecksilber enthaltenden Niederschlag. Ein am 2. Mai 1859 aus 2612,07 Grm. Wasser auf diese Weise dargestellter Niederschlag wurde in Wasser vertheilt, durch eingeleitetes Chlorgas oxydirt, und in der filtrirten Lösung die entstandene Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Es wurden 0,005 Grm. schwefelsaure Baryterde erhalten, welche 0,00073 Grm. oder 0,000028 p.C. Schwefelsäure, also 0,000011 p.C. Schwefelwasserstoff entsprechen.

Am 23. September 1859 wurden 2612,07 Grm. Wasser mit Chlorsilber vermischt, welches in so viel Salmiakgeist aufgelöst war, dass der Zusatz des Wassers Chlorsilber nicht wieder niederschlug. Der Niederschlag, welcher eine dem vorhandenen Schwefelwasserstoff äquivalente Menge Schwefelsilber enthalten musste, wurde, nach völligem Auswaschen, mit sehr verdünnter Salzsäure ausgezogen, getrocknet, mit reiner Salpetersäure behandelt und in der erhaltenen Lösung das Silber als Chlorsilber bestimmt. Dasselbe wog 0,0019 Grm., entsprechend 0,00022 Grm., d. i. 0,000009 p.C. Schwefelwasserstoff.

Die geringe Menge *Schwefelarsenik*, welche aus 20 Liter Wasser isolirt werden konnte, löste sich in Schwefelkalium-

lösung vollständig auf, wodurch trotz der 300' langen (aber gut verzinnten) kupfernen Steigröhre, die gänzliche Abwesenheit von Kupfer dargethan wurde.

Bezüglich des beträchtlichen Eisengehaltes der Sprudelquelle war die Frage, wie weit die im Bohrschacht während der Bohrarbeiten eingeführte und später darin belassene eiserne Röhre, von 194 Meter Länge, 300 Mm. lichtem Durchmesser und 3 Mm. Wandstärke an demselben Antheil hat. Dass Eisen von dieser Röhre aufgelöst wird und als kohlensaures Eisenoxydul in das Wasser übergeht, ist zweifellos. Es ist nur zu entscheiden, ob die Auflösung so rasch erfolgt, dass ein merklicher Theil der dermalen beobachteten Menge des genannten Salzes aus dieser Quelle stammt. Das eiserne Rohr wiegt 3940 Kilogrm. 0,00664 Grm. kohlensaures Eisenoxydul, welche in 101,33 C.C. Wasser vorhanden sind, enthalten 0,00320 Grm. Eisen. Zufolge einer Beobachtung vom 11. April 1860 (s. u.) kann man annehmen, dass im Jahre 1859 der Sprudel in jeder Minute 94500 C.C., in 24 Stunden demnach 136 C.-M. Wasser lieferte, welche 4300 Grm. Eisen enthalten. 3940 Kilogrm. würden demnach, wenn der Eisengehalt des Wassers ganz aus der eisernen Röhre herrührte, weil nicht angenommen werden kann, dass die Fähigkeit des Wassers, Eisen aufzulösen, bedeutend abnehmen könne, in etwas mehr als 2½ Jahren erschöpft sein.

Da nun das Wasser in der eisernen Röhre vom Juni 1857 an, wo man mit dem Einlassen derselben begann, eigentlich nur 6 Monate (im Winter $18\frac{5}{6}$) stagnirt hatte; da ferner auch während der Bohrarbeiten ein Theil des Eisens mit abgerieben und aus dem Bohrloch entfernt worden war, so hätte das eiserne Rohr bereits am 19. April 1860 fast völlig zerstört und der Eisengehalt der Quelle auf ein Minimum reducirt sein müssen. Um die Frage, ob letzteres in der That der Fall war, zu entscheiden, wurde daher Wasser des Sprudels am genannten Tage, als derselbe zwei Tage in sehr gleichmässigem Gange gewesen war, auf seinen Eisengehalt und zur Vergleichung auf sein specifisches Gewicht und den Chlorgehalt geprüft. Hierbei ergaben 955,65 Grm. Wasser 0,0325 Grm. Eisen-

oxyd, entsprechend 0,04712 Grm. oder 0,00493 p.C. kohlensaurem Eisenoxydul. — 506,975 Grm. des Wassers füllten bei 16,5° denselben Raum aus, welchen 500,625 Grm. destillirtes Wasser von 18° einnahmen, also 500,75 Grm. destillirtes Wasser bei 16,5° ausgefüllt haben würden. Hiernach berechnet sich das specifische Gewicht des Wassers zu 1,01243. — 50 C.C., also 50,60 Grm. des Wassers lieferten bei einem Versuche 1,8615 Grm., bei einem zweiten 1,86175 Grm., im Mittel 1,86167 Grm. Chlorsilber, welche 0,46023 Grm. oder 0,90954 p.C. Chlor (entsprechend 1,50 Chlornatrium) enthielten. Das specifische Gewicht des am 2. Mai 1859 geschöpften Wassers war, wie bereits erwähnt, 1,01334, der Chlorgehalt 0,92432 p.C. Das am 19. April 1860 geschöpfte war also etwas schwächer, es strömten aus den oberen Teufen mehr süsse Wasser zu als am 2. Mai 1859, womit wahrscheinlich auch das Ausbleiben des Sprudels am 20. April 1860 zusammenhing (s. unten). Wäre der Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul in demselben Verhältniss vermindert worden, wie das Kochsalz, so würde derselbe 0,00653 p.C. haben betragen müssen. Es lässt sich freilich nicht der Schluss machen, dass beide Bestandtheile, Kochsalz und Eisensalz, durch Wasserzuflüsse aus oberen Teufen in gleichem Grade abnehmen müssten, weil das zufliessende Wasser beide Bestandtheile in einem anderen Verhältniss als das Sprudelwasser enthalten wird; und da sämmtliche analysirte Quellen zu Soden ärmer an Eisen sind als der Sprudel, so kann schon durch einen grösseren Zufluss von wildem Wasser eine relative Verminderung des Eisengehaltes bewirkt werden. Der Betrag des in Rede stehenden Unterschiedes ist jedoch zu gross, als dass man annehmen möchte, er stamme ganz aus dieser Quelle, andererseits aber zu klein, um den Schluss zu rechtfertigen, der Eisengehalt der Quelle rühre ganz von dem eisernen Rohre her. Wahrscheinlich wird die Auflösung des eisernen Rohres, die hiernach überhaupt nur sehr langsam statt hat, wegen des stärkeren Druckes, in grösserer Tiefe rascher als in der oberen vor sich gehen, und es ist möglich, dass wenn einmal bis auf eine gewisse Höhe das Rohr ganz zerstört ist, aus

dem Reste desselben so wenig Eisen aufgenommen werden wird, dass der Eisengehalt der Quelle dadurch keine merkliche Erhöhung erfährt und also auch der des ausfliessenden Wassers constant bleibt. Wann dieser Punkt eingetreten sein wird, darüber müssen spätere Versuche entscheiden. — Wollte man beispielsweise annehmen, jener Punkt wäre am 19. April 1860 bereits nahezu erreicht gewesen, so würde im Durchschnitt das Wasser täglich im Mittel 830 Grm. Eisen von dem Rohre aufgelöst haben. Es würde dann etwa der zehnte Theil zerstört worden sein.

Die in der obigen Zusammenstellung aufgeführte Kohlensäure giebt die Menge an, welche das Wasser nach dem Herabfallen aus dem Sprudel enthält, deren Bestimmung für die medicinische Benutzung des Wassers von Interesse erschien.

Wie man sieht, fliesst die Sprudelquelle nach ihrer Fassung an festen Bestandtheilen ärmer aus, als sie sich während der Bohrarbeiten von 107 Fuss abwärts zeigte. Ich habe oben bereits erwähnt, dass die Vehemenz des Sprudels, wenn er nach längerer Ruhe durch die Pumpe gehoben wird, bald abnimmt.

Es beträgt der Salzgehalt der Quelle unmittelbar nach ihrem Emporsprudeln 1,74 bis 1,75 p.C. In dem Maasse, wie die Sprudelquelle abnimmt, verringert sich auch der Salzgehalt (nach der Messung mit salpetersaurem Silberoxyd und chromsaurem Kali) und, soweit aus den bis jetzt darüber vorliegenden Versuchen hervorzugehen scheint, darf die Verringerung nicht bis über 1,52 p.C. heruntergehen, wenn der Sprudel einen normalen Ausfluss behalten soll. So war es im Sommer 1859. Sinkt der Salzgehalt tiefer (z. B. 1,47 p.C.), wie das in Fällen, auf die ich weiter unten zurückkomme, stattfand, so tritt ein Versiegen des Sprudels ein. Er muss dann wieder angepumpt werden, worauf sich dieselben Variationen im Salzgehalt wiederholen.

Analyse der Gase der Sprudelquelle.

Die Messung der Menge der Gase, welche der Sprudel auswirft, geschah, indem man sie unter eine mit Wasser-

standsrohr, Scala, Lufthahn und Thermometer versehene Glocke von Blech und von bekanntem Inhalt (0,494 Meter Durchmesser und 0,92 Meter Höhe) leitete, welche fast ganz mit Wasser gefüllt war, und in einer bis zu gleicher Höhe mit Wasser gefüllten cylindrischen Wanne stand, und die Glocke mittelst eines an ihrem obersten Ende befestigten, über Rollen geleiteten Seiles und eines passenden Hebelrades von entsprechendem Durchmesser in demselben Maasse hob, in welchem das Gas sich entwickelte, so dass das Wasser, welches die Glocke abschloss, in ihr und in der Wanne stets im Niveau stand. Das Gasleitungsrohr war von Kupfer, hatte 0,09 Meter Durchmesser, ragte im Innern der Wanne bis beinahe unter den höchsten Punkt der Glocke, natürlich über das Sperrwasser hinaus, ging durch den Boden der Wanne, war unter demselben horizontal nach der Seite, und in der Entfernung von 2 bis 3 Fuss wieder unter einem Winkel von 45° nach Oben gebogen. Das Ende dieser Biegung wurde mit dem Sammelapparat verbunden. In dem horizontalen Theil war ein kurzes, senkrecht abwärts gehendes, kupfernes Seitenrohr angebracht, durch welches die Gase in den zwischen den Beobachtungen liegenden Zeiten frei entwichen, und ausserdem ein Manometer mit Wasser. Zum Aufsammeln diente eine mit Wasserstandsrohr versehene, überall geschlossene Blechhaube, von 2,64 Meter Höhe und 0,746 Meter Durchmesser, welche auf dem Steigrohr des Sprudels befestigt wurde. Im Boden derselben waren mehrere Röhren für den Wasserabfluss angebracht, welche durch Hähne eine Regulirung des Wasserabflusses und gleichzeitig eine Aufsammlung und Messung der ausgeworfenen Wassermenge ermöglichten. An der Seite dieser Haube war ein horizontal abgehendes, ebenfalls 0,09 Meter weites, kupfernes Rohr für den Abzug der Gase angebracht, welches in einiger Entfernung von der Haube auch in einem Winkel von 45°, aber nach unten, umgebogen war, und dessen Ende mit dem freien Ende des oben erwähnten unter die Glocke führenden Rohres durch einen Kautschukschlauch verbunden wurde, so dass der Raum unter der Sammelhaube, in den beiden Röhren und unter der

Glocke ein Continuum bildete, welche, wenn das kurze Seitenrohr des Hauptleitungsrohres in Wasser tauchte, von der äusseren Luft völlig abgeschlossen war*). Bevor der Sprudel angelassen wurde, überzeugte man sich in folgender Weise davon, dass der Apparat in allen seinen Theilen luftdicht schloss. Das kurze Rohr wurde durch Wasser abgeschlossen, die Glocke so hoch gehoben, dass das Wasser im äusseren Schenkel des Manometers einige Centimeter sank und längere Zeit in dieser Höhe gehalten, wobei das Manometer seinen Stand unverändert beibehielt.

Nachdem der Sprudel angelassen war, wurden die Beobachtungen in der Weise vollzogen, dass am Anfang einer Minute ein Gehülfe auf ein gegebenes Zeichen das kurze Rohr durch Wasser abschloss und der Beobachter in demselben Augenblick die Kurbel drehte und die Glocke in demselben Grade hob, wie das Gas aus dem Sprudel zuströmte. Dass letzteres gelang, konnte man an dem Stande des Manometers beobachten, in welchem, ganz kleine Schwankungen abgerechnet, während der Beobachtung das Wasser in beiden Schenkeln gleich hoch stehen musste. Bei einiger weniger Uebung erreicht man eine grosse Sicherheit, in dieser Art und Weise die Hebung der Glocke dem zuströmenden Gase entsprechend zu reguliren. War die Glocke bis in die Nähe des untersten Theilstriches ihrer Scala emporgestiegen, wozu in der Regel zwischen 30 und 60 Secunden Zeit erforderlich war, so wurde auf ein gegebenes Zeichen das kurze Rohr geöffnet und in demselben Augenblick die verflossene Zeit und der Stand der Glocke beobachtet.

Dass dieser Apparat einen für seinen Zweck hinlänglichen Grad von Genauigkeit zuliess, mögen die nachstehenden Resultate von 9 Beobachtungen darthun, welche am 11. April in der Zeit von 10 bis 12 Uhr angestellt

*) Die genauere Beschreibung des Apparates nebst Abbildung ist im XVI. Heft des Jahrbuches für Naturkunde im Herzogthum Nassau enthalten.

wurden, während der Sprudel als in constantem Gange angesehen werden konnte. Man erhielt in 30 Secunden:

2,89	2,94	2,89
2,91	2,87	2,98
2,92	2,95	2,87

Cub.-F. Gas von 23° bei einem Barometerstand von 749,75 Mm.

Zahlreiche mit dem Apparat im April 1860 ausgeführte Versuche ergaben, dass wie der Salzgehalt des Wassers so auch die Menge und Temperatur desselben, und die Menge der Gase abnimmt. Unmittelbar nachdem der Sprudel gehoben war, lieferte er 8 bis 12 Cub.-F. Gas (reducirt auf 0° und 760 Mm.) und 6,3 Cub.-F. Wasser von 31 bis 32° mit 1,68 bis 1,73 p.C. Kochsalz; am 11. April hatte sich nach Verlauf von zwei Stunden bereits das Verhältniss der Art geändert, dass in der Minute 5,25 Cub.-F. Gas und 3,33 Cub.-F. Wasser von 29,75° und 1,55 p.C. Kochsalz erhalten wurden, und blieb dasselbe im Laufe des Tages constant. Während der darauf folgenden Nacht blieb der Sprudel aus. An den folgenden Tagen trat die Abnahme rascher ein, und folgte auf dieselbe ebenfalls häufig gänzliches Versiegen.

Aehnlich verhielt sich die Spannung des Gases im Steigrohr. Gemessen wurde dieselbe, indem man in die Steigröhre des freien Sprudels eine Glasröhre einführte, an welcher oben ein Kautschukschlauch befestigt war, der andererseits wieder mit einem unter Wasser oder Quecksilber getauchten Glasrohr in Verbindung stand. Die Spannung ergab sich einmal unmittelbar nach dem Anpumpen zu 6 Zoll 2 Linien Quecksilber, und als der Sprudel zurückging unmittelbar vor dem Versiegen zu 4 Zoll 4 Linien Wasser.

Es lässt sich nun leicht aus dieser Thatsache ein klares Bild von der Ursache der Bewegung des Sprudels und ihrer Variationen abstrahiren, ein Bild, welches in einigen Beziehungen mit denen übereintrifft, welches von anderen Beobachtern (Ludwig, das kohlensaure Gas in den Soolsprudeln zu Nauheim und Kissingen; siehe auch die oben erwähnte Abhandlung von Giebeler) an anderen Orten entworfen wurde. Wenn die Quelle in der

Steigröhre ruht und angepumpt wird, so muss, wenn nach Entfernung der oberen, gasarmen Wasserschichten das Wasser aus der salzreichen, unter dem bedeutenden Druck stark mit Kohlensäure übersättigten Quelle aufsteigt, bereits in beträchtlicher Tiefe eine lebhafte Gasentbindung stattfinden, welche nach Abstellung der Pumpe einen Schaum von Kohlensäure und Wassertropfen aus dem Steigrohre herausschleudert. Das Wasser in diesem Rohre bildet aber vermittelst der Quelle, in welche dasselbe mit seinem tiefsten Ende hineinragt, eine communicirende Röhre, deren anderer Schnabel das im Bohrtäucher und in allen Kanälen und Spalten des Erdreichs bis zur Oberfläche stagnirende Wasser darstellt. Da jedoch nach eingetretener Gasentbindung an einer Stelle im Steigrohre der Druck von oben geringer ist als im Kanalsystem ausserhalb in gleicher Höhe, so muss eine Aufwärtsbewegung im Rohr stattfinden und fortdauern, weil die Kohlensäure des Wassers beim Aufsteigen mit der Verminderung des auf ihr lastenden Wasserdrucks sich entbindet und so die Ursache der Bewegung stets erneuert wird. Der im Rohr von dem Gase ausgeübte Druck ist nicht stark genug, um diese Bewegung gänzlich zu stören, er verlangsamt sie nur ein wenig, indem er die Lebhaftigkeit der Gasentwickelung verringert und dadurch den Punkt im Rohr, bis zu welchem die Wassersäule reicht, und von welchem an die Gasschaumsäule beginnt, erhöht. (Bei Verengerung der Mündung des Steigrohrs über eine gewisse Grenze wächst der Druck des Gases jedoch so, dass er die Bewegung bald gänzlich verhindert. Als z. B. im Jahre 1859 ein Mundstück von weniger als 27 Millimeter Weite auf das Steigrohr gesetzt ward, spritzte der Schaum in einem dünnen, sehr hohen Strahle stossweise und mit Unterbrechungen nur kurze Zeit fort und versiegte.) Dagegen beträgt unmittelbar nach dem Anpumpen die emporgetriebene Wassermenge mehr als die Quelle selbst liefert, so dass Wasser aus den oberen Erdschichten in dieselbe herabsinkt und, so zu sagen, von dem Sprudel mit angesaugt wird. Dieses Wasser ist zwar auch, wie alles Wasser, was man antrifft, wenn man in Soden irgendwo in

den Erdboden eingräbt, salz- und kohlensäurehaltig, jedoch nicht in dem Grade, wie das der Sprudelquelle, es ist daher nicht allein Ursache von der stets bald nach dem Anpumpen beobachteten Abnahme der Wassermenge, des Salzgehaltes, der Temperatur und der Kohlensäure, sondern es verlangsamt auch durch den letzteren Umstand, indem der Grad der Uebersättigung des Wassers mit Kohlensäure abnimmt, und der Punkt, bis zu welchem das Wasser im Steigrohre reicht, erhöht wird, die ganze Bewegung, und bewirkt Verminderung der ausgeworfenen Wassermenge. Dadurch wird aber auch der Zufluss des Wassers aus oberen Teufen in die Quelle und somit die Ursache der Abnahme der Bewegung und also auch diese Abnahme selbst verringert. Wann die Abnahme der Bewegung völlig verschwindet, hängt hauptsächlich von dem Kohlensäuregehalt des aus oberen Teufen herstammenden Wassers ab. In dem sehr trocknen Sommer 1859, in welchem dieses Wasser wohl nur kohlensäurehaltiges und nicht mit atmosphärischem vermischt war, hörte alle Bewegungsabnahme auf, als der Kochsalzgehalt, nach der volumetrischen Bestimmung von 1,75 bis 1,52 abgenommen hatte. Der Sprudel zeigte vom Mai bis in den November die Temperatur von 29,0° bis 29,75°, und eine völlig constante Thätigkeit, ohne einmal zu versiegen. Die oben mitgetheilten Beobachtungen vom 11. April 1860, bei denen das Sprudelwasser eine längere Zeit denselben Salzgehalt und die nämliche Temperatur zeigte, wie 1859, lassen schliessen, dass auch damals die geförderte Wassermenge $3\frac{1}{3}$ und die ausgeworfene Gasmenge $5\frac{1}{4}$ Cub.-F. in der Minute betragen haben werde, dass also unter Hinzurechnung der in dem herabfallenden Wasser gelöst gebliebenen Kohlensäure das im Rohre aufsteigende Wasser etwa das $2\frac{1}{2}$fache seines Volumens an Gas enthielt. Am 12. April $7^h55'$ V. M. machte dagegen der Gehalt an Gas fast das 3fache des Wassers aus. Den Tagen im April 1860, an welchen die oben angeführten übrigen Beobachtungen angestellt wurden, war eine längere Zeit vorausgegangen, und es bestätigte sich auch bei ihnen, dass, so lange der Salz- und Gasgehalt unter die in 1859 beobachteten Grössen

nicht heruntersank, auch die Temperatur mit der früher beobachteten übereinstimmte, und jede Andeutung von einem bevorstehenden Versiegen des Sprudels ausblieb. Allein jene Grenze wurde damals nicht eingehalten, denn zweifelsohne war das aus den oberen Teufen in die Quelle hinabsinkende Wasser in hohem Grade mit atmosphärischem vermischt, so dass oft mehrere Stunden nach dem Anpumpen die Kohlensäurezufuhr in einem Grade abnahm, dass ein gänzliches Versiegen des Sprudels eintrat. Es gelang während der erwähnten Beobachtungsreihe leider nicht, aus der äusseren Erscheinung des Sprudels die Anzeichen von einem bevorstehenden Ausbleiben einmal zeitig genug zu entnehmen, um eine Messung der Gasmenge kurz vorher auszuführen, zufällig aber wurde einmal der Salzgehalt bestimmt, als bald darauf der Sprudel ausblieb und geringer als 1,52 gefunden. Im Laufe des ganzen Sommers 1860, welcher sich bekanntlich durch häufige atmosphärische Niederschläge auszeichnete, sind diese Verhältnisse dieselben geblieben, es trat oft ein Ausbleiben des Sprudels ein, und nach Mittheilungen von Herrn Dr. G. Thilenius zu Soden, welcher eine fortlaufende Reihe von Beobachtungen anstellte, zeigte sich die Temperatur nur 28,8° bis 29°, während der Salzgehalt nur in einzelnen Fällen, in denen der Sprudel bei längerem hellen Wetter sich constant zeigte, 1,53 p.C., ja selbst 1,63 p.C., sonst aber im Zusammenhang mit der Neigung zum Ausbleiben stets 1,47 p.C. betrug.

Aber auch unter solchen ungünstigen Umständen wird man einen constanten Ausfluss des Sprudels erzielen können, wenn man die Menge der ausgeworfenen Massen und damit die des aus oberen Teufen in die Quelle zuströmenden Wassers mässigt. Eine einfache Bestimmung des Salzgehaltes oder der Spannung der Gase im Steigrohr mit Hülfe eines an demselben angebrachten Manometers wird jederzeit den Grad festzustellen gestatten, in welchem diese Mässigung erforderlich ist, und ein in dem Rohre angebrachter Hahn, welcher eine veränderliche Zustellung in etwas vollkommnerer Art gestattet als der jetzt vorhandene bietet das bequemste Mittel diese Mässigung jeder-

zeit dem Wärterpersonale möglich zu machen. Freilich wird dadurch die geförderte Wassermenge geringer ausfallen, was aber bei deren grossem Reichthum nicht als ein grosser Nachtheil angesehen werden kann.

Die vom Sprudel ausgeworfenen Gase bestehen aus *Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Grubengas* und *Stickstoff*.

Zur Bestimmung des *Schwefelwasserstoffs* in den Sprudelgasen wurde, als die Haube des oben erwähnten Apparates auf den Sprudel befestigt war, in das horizontale, mit einem unter einem Winkel von 45° nach unten gebogenen Schenkel versehene kupferne Gasführungsrohr der Sammelhaube, nach Entfernung der Wanne mit ihrem Gasleitungsrohr, ein weites Kautschukrohr mehrere Fuss tief hineingelegt. An dem im Kupferrohr befindlichen Ende dieses Schlauches war ein weites Glasrohr befestigt, welches, um das Einfliessen von Wasser zu verhindern, in eine enge Uförmig umgebogene Glasröhre auslief und im Innern einen lose eingefügten Baumwollenpfropfen hatte. Das andere Ende des Kautschukschlauches war an ein weites etwa 3 Fuss langes Glasrohr befestigt und dieses durch ein zweites Zwischenrohr, das, wie jenes, ebenfalls Baumwollenpfropfen enthielt, mit dem Absorptionsapparat verbunden. Letzterer bestand aus drei hintereinander aufgestellten Flaschen mit Silberlösung, welche das Gas passiren musste. Die letzte der Flaschen stand durch ein Baumwollenpfropfen und ein mit Bleilösung getränktes Papierchen enthaltendes Zwischenrohr mit dem Aspirator in Verbindung, welches die durch die Silberlösung gegangene Gasmenge zu messen erlaubte. Der Schwefelwasserstoff wurde stets schon in der ersten Absorptionsflasche vollständig verschluckt, seine Menge wurde aus dem Gewicht des erhaltenen Schwefelsilbers bestimmt und diese Bestimmung durch das Gewicht des beim Glühen an der Luft zurückbleibenden Silbers controlirt. Das Mittel aus 4 gut übereinstimmenden Versuchen, bei denen jedesmal 18 bis 19 Liter Gas durch die Silberlösung geleitet wurden, ergab einen Schwefelwasserstoffgehalt des Gases von 0,02 Volumprocenten.

Um das Gas des Sprudels zur Ausmittelung des *Kohlensäuregehaltes* aufzusammeln wurde in das Steigrohr ein 2 Fuss langes Glasrohr eingesenkt, an welchem ein etwa 8 Fuss langer Kautschukschlauch befestigt war. An dem anderen Ende des Kautschukschlauches war ein rechtwinklig umgebogenes Glasrohr angebracht, welches durch den Stopfen einer etwa ½ Liter fassenden Glasflasche ging, aber nicht tief in dieselbe hineinragte. Die Flasche hatte in der Nähe des Bodens einen seitlichen Tubulus, welcher verschlossen wurde, sie war mit Sprudelwasser angefüllt und stand durch ein anderes, durch ihren Stopfen hindurchgehendes kurzes, rechtwinklig umgebogenes Glasröhrchen mittelst eines Kautschukschlauches mit einer kurzen, etwas weiten Röhre in Verbindung, worin ein Baumwollenpfropfen angebracht war. Letzteres Rohr war mit den eigentlichen Sammelröhren durch einen Kautschukschlauch verbunden. Solcher Sammelröhren waren drei bis fünf hinter einander angebracht, sie waren etwa 3 bis 4″ lang und ½″ weit, an ihren Enden verengert und mittelst Kautschukschläuchen an einander gefügt. Vom letzten Sammelrohr führte eine kurze Ansatzröhre in Wasser, in welchem man den Gang der Gasentwickelung beobachten konnte. Beim Beginn der Versuche wurde ein Glasstabventil, welches sich zwischen der Flasche und dem Rohr mit Baumwollenpfropf befand, geschlossen, die Flasche in einen etwas Sprudelwasser enthaltenden Zuber so eingestellt, dass der Tubulus ganz von Wasser bedeckt war, und letzterer geöffnet, worauf das Wasser in der Flasche sank und der dadurch entstehende Raum mit Sprudelgas sich anfüllte. Es wurde nun das Glasstabventil geöffnet, worauf die Ausströmung des Gases durch die Sammelröhren sofort begann. Das aus dem Sprudel mit fortgerissene Wasser tropfte in die Flasche und trat bei stets geöffnetem Tubulus in den Zuber, aus welchem es von Zeit zu Zeit ausgeschöpft wurde. Der Baumwollenpfropf hielt das noch aus der Flasche mit fortgeführte Wasser so weit zurück, dass die Sammelröhren nur sehr schwach benetzt wurden. Der Apparat wurde in dieser Stellung etwa eine Stunde belassen, worauf man das Glasstabventil

schloss und die Sammelröhren an ihren Verengerungen zuschmolz.

Zur Ausführung der Analyse füllte man das Gas in eine Messröhre über Quecksilber und liess es so lange mit an Platindrähten angeschmolzenen Kalikugeln in Berührung, als noch eine Raumverminderung eintrat. Sämmtliche Gasmessungen und Absorptionen geschahen unter Berücksichtigung aller Vorsichtsmaassregeln, welche Bunsen in seinem Werke über gasometrische Methoden vorschreibt. Das Mittel aus zwei Bestimmungen ergab, dass die Sprudelgase 2,17 p.C. durch Kali nicht absorbirbares Gas enthielten.

Um das nicht absorbirbare Gas weiter zu analysiren, musste eine grössere Portion des ursprünglichen dem Einfluss von starker Kalilauge ausgesetzt werden, welche durch anhaltendes Kochen von aller aufgelösten Luft befreit worden war. Es gelang diess am leichtesten, wenn man das Gas unmittelbar aus dem Sprudel in einen etwa $2\frac{1}{4}$ Fuss langen, mit Lauge gefüllten und in solcher umgestürzten Cylinder aufsteigen liess und den Cylinder von Zeit zu Zeit in eine schüttelnde Bewegung versetzte. Man konnte so nach Verlauf von einigen Stunden leicht 100 C.C. von Kohlensäure freies Gas erhalten. Dasselbe wurde nun unter ausgekochtem Wasser in Sammelröhren übergefüllt und letztere an einer vorher verengerten Stelle vor der Aeolipile zugeschmolzen. Jede Sammelröhre fasste etwa 12 bis 15 C.C.

Die Analyse des so aufgesammelten Gases wurde in Wiesbaden, ebenfalls mit Beobachtung aller erforderlichen Vorsichtsmaassregeln nach den von Bunsen darüber veröffentlichten Methoden ausgeführt. Nachdem man 13 bis 14 C.C. desselben über Quecksilber hatte aufsteigen lassen, wurde erst durch eine feuchte Kalikugel ein etwa noch rückständiger geringer Gehalt an Kohlensäure entfernt, das Gas sodann durch trocknes Kali getrocknet und gemessen. Darauf wurde, um zu untersuchen, ob Sauerstoff vorhanden sei, eine mit pyrogallussaurem Kali befeuchtete Papiermachekugel eingeführt und das Gas vor der Messung

wieder durch Kali getrocknet. Es ergab sich hierbei völlige Abwesenheit von Sauerstoff.

Um auf die Anwesenheit eines verbrennlichen Gases zu prüfen, wurde das in ein Eudiometer übergefüllte, feucht gemessene Gas (25 bis 35 C.C.) zuerst mit Sauerstoff vermischt, worauf man nach Feststellung der dadurch erfolgten Volumvermehrung einen elektrischen Funken hindurchschlagen liess. Hierauf wurde das Gas abermals gemessen, aber eine Volumverminderung nicht wahrgenommen. Die etwa vorhandene Menge verbrennlichen Gases musste demnach äusserst gering und durch das unverbrennliche so sehr verdünnt sein, dass die Grenze, welcher die Möglichkeit der Verbrennung durch den elektrischen Funken unterliegt, überschritten war. Um aber auch die etwa vorhandene sehr geringe Menge verbrennlichen Gases auszumitteln, liess man eine Menge Knallgas hinzutreten, welche nicht mehr als 64 und nicht weniger als 26 Volumina auf 100 Volumina des unverbrennlichen Gases ausmachte, explodirte, maass die eingetretene Volumverminderung und bestimmte die gebildete Kohlensäure durch Absorption mit Kali, sowie die noch vorhandene Sauerstoffmenge durch pyrogallussaures Kali, wobei indessen vor der letzten Messung das Gas erst wieder durch eine Kalikugel ausgetrocknet wurde.

Es fand hierbei eine sichtliche Verbrennung statt, und zwar verbrannten im Mittel aus zwei Versuchen 2,14 p.C. des durch Kali nicht absorbirbaren Gases.

Da einerseits die bei der Explosion verbrannte Gasmenge mit der dabei gebildeten Kohlensäure, sowie das gebildete Wasser mit dem consumirten Sauerstoff übereinstimmten, und andererseits die letzteren Mengen das Doppelte der ersteren betrugen, so musste das brennbare Gas *Grubengas* sein.

Das durch Kali nicht absorbirbare Gas besteht also aus:

97,86 p.C. Stickstoff und
2,14 „ Grubengas.

Das Gas, welches der Sprudel auswirft, hat hiernach folgende Zusammensetzung:

97,810 p.C. Kohlensäure.
2,124 „ Stickstoff.
0,046 „ Grubengas.
0,020 „ Schwefelwasserstoff.

Ich bemerke nun noch weiter zu den Analysen der übrigen Quellen:

Nr. IV.

Der geringe Gehalt an im Wasser gelöstem kohlensauren Eisenoxydul muss auffallen, namentlich da nach den früheren Analysen von Liebig die Quellen VI, XIX und XVIII zwischen 0,0028 und 0,0039 p.C. dieses Salzes enthalten, in ihrem Ausflussbassin jedoch eine geringere Portion rothen Sinters absetzen. — Der Ausfluss der Quelle No. IV ist von ihrem Ursprung beiläufig 100 Schritte entfernt, und sammelt sich das Wasser, ehe es in die Röhrenleitung eintritt, in ein zwar übermauertes, jedoch natürlich nicht luftdicht verschlossenes Bassin. In letzterem setzt sich eine grosse Menge Sinter ab, welcher an Eisenoxydhydrat sehr reich ist, und in welchen daher der grösste Theil des im Wasser gelösten Eisens übergeht. In therapeutischer Hinsicht soll gerade der geringe in dem ausfliessenden Wasser der Quelle rückständige Eisengehalt für manche Fälle von besonderer Wichtigkeit sein. Der starke Eisengehalt des Sinters macht die Annahme wahrscheinlich, dass die ursprüngliche Quelle reicher an kohlensaurem Eisenoxydul sei, als irgend eine andere in Soden, und es dürfte daher, wenn einmal eine Aenderung der Fassung vorgenommen werden sollte, nicht unzweckmässig sein, die Einrichtung so zu treffen, dass wenigstens ein Theil des Wassers unmittelbar nach dem Ursprung, ehe sich Sinter abgesetzt hat, zum Ausfluss kommt.

Es schien von Interesse, den oben erwähnten Sinter auf seinen Arsenikgehalt zu untersuchen. Aus 44,3 Grm. desselben, die bei 100° getrocknet waren, erhielt man 0,6880 Grm. arseniksaures Bittererde-Ammoniumoxyd, worin 0,48244 d. h. 1,08903 p.C. Arseniksäure vorhanden sind.

Nr. X.

Man sieht aus obiger Zusammenstellung, dass die Quelle Nr. X den Vulgärnamen „Schlangenbader Quelle" nicht ganz mit Unrecht verdient. Die hinterste Quelle des unteren Kurhauses in Schlangenbad, welche Fresenius*) analysirte, enthält nämlich:

Chlornatrium	0,023775	p.C.
Chlorkalium	0,000584	„
Schwefelsaures Kali	0,001186	„
Kohlensaures Natron	0,001029	„
Phosphorsaures Natron	0,000062	„
Kohlensaure Kalkerde	0,003266	„
Kohlensaure Bittererde	0,000621	„
Kieselsäure	0,003262	„
Im Ganzen	0,033788	p.C.
Freie Kohlensäure	0,008698	„ d. h. 0,98 Volumproc.

Kohlensaures Eisenoxydul fehlt, dagegen sind geringe Spuren von kohlensaurem Lithion, borsaurem Natron, Fluorcalcium und Thonerde verhanden.

Demnach ist die Sodener Quelle Nr. X namentlich in dem Gehalt an Alkalisalzen der Schlangenbader nicht unähnlich, während sie an kohlensauren Erden und freier Kohlensäure reicher ist. Die Temperatur der Schlangenbader Quelle ist aber höher als die der Sodener Nr. X. Bei den verschiedenen Quellen zu Schlangenbad betragen nämlich die Temperaturen 28,5 bis 30°.

Nr. III.

In v. Liebig's Analyse ist ein Gehalt an kohlensaurem Natron nicht angegeben. Ich habe die grösste Sorgfalt darauf verwendet, um über die Gegenwart oder Abwesenheit desselben die sichersten Beweise zu erhalten, und es hat sich dabei auf das Unzweifelhafteste herausgestellt, dass in der Mutterlauge von 20 Liter Wasser kohlensaures Natron mit der vollkommensten Sicherheit nachzuweisen ist. Die Specialitäten der Analyse Liebig's enthalten keine Angabe darüber, ob derselbe kohlensaures Natron in so grossen Mengen des Wassers aufgesucht hat, und wenn man kleinere Mengen der Prüfung unter-

*) v. Liebig's und Wöhler's Ann. LXXXIII, 252.

wirft, so kann ein so geringer Gehalt an diesem Salze leicht übersehen werden. Der Unterschied zwischen beiden Analysen bezüglich des schwefelsauren Kalis, des Chlorkaliums und der schwefelsauren Kalkerde ist natürlich nur in den Verschiedenheiten der Berechnung begründet, welche durch die Abwesenheit oder Anwesenheit des kohlensauren Natrons bedingt sind. Zur Vergleichung stelle ich die Procente der ursprünglich beobachteten Beträge von Schwefelsäure, Chlor, kohlensaurer Kalkerde und Chlorkalium hier zusammen:

	Casselmann.	v. Liebig.
Schwefelsäure	0,001875	0,001959
Chlor	0,21373	0,210820
Kohlensaure Kalkerde	0,06393	0,060800
Chlorkalium	0,01541	0,012750

Von besonderem Interesse ist der Umstand, dass die Quelle im Jahre 1859 an festen Bestandtheilen etwas reicher war als 1839, was ohne Zweifel in der grossen Trockenheit des erst genannten Jahres seinen Grund haben wird, da wohl nicht unterstellt werden kann, dass die Quelle von Zufluss atmosphärischen Wassers gänzlich unabhängig ist.

Aehnliche Erfahrungen habe ich auch bezüglich der Quellen VI, A. und VI, B. zu Soden gemacht. Jene enthielt 1857 nach volumetrischer Bestimmung 1,503 p.C. Chlornatrium, diese 1,279 p.C. Berechnet man den bei der von Liebig 1839 ausgeführten Analyse gefundenen Chlorgehalt auf Kochsalz, so ergiebt sich für VI, A. 1,377 und für VI, B. 1,024 p.C.

Nr. VIII.
Neuenhainer Quelle.

Unweit des ungefähr ¼ Stunde von Soden gelegenen Dorfes *Neuenhain* befindet sich eine Quelle, welche bereits einige medicinische Anwendung findet, ihren Bestandtheilen nach aber noch mehr Beachtung verdient. Das Thal, in welchem sie liegt, ist von dem Sodener durch einen kleinen, ziemlich steilen Bergrücken getrennt. Die Sodener *alkalischen* Quellen scheinen nicht mit ihr in Verbindung

zu stehen, denn ihre Gegend ist durch die der nicht alkalischen von jener geschieden.

Die in Rede stehende Quelle ist, wie aus der Analyse folgt, durch einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Kohlensäure, sowie einen sehr bedeutenden Eisengehalt bei einer verhältnissmässig geringen Menge anderer festen Bestandtheile ausgezeichnet, was für den medicinischen Gebrauch derselben von Wichtigkeit sein wird.

Sie ähnelt in dieser Beziehung den Schwalbacher Quellen*), welche jedoch, mit Ausnahme des Weinbrunnens, bei einem noch etwas grösseren Eisengehalt, an anderen festen Bestandtheilen noch ärmer sind, im Kohlensäuregehalt von der Neuenhainer, aber nur wenig abweichen. Letztere zeigt, speciell mit dem Weinbrunnen verglichen, im Ganzen einen ziemlich viel geringeren Gehalt an festen Bestandtheilen, namentlich weniger kohlensaures Natron und kohlensaure Erden, dagegen etwas mehr kohlensaures Eisenoxydul, viel mehr Chlorverbindungen und beinahe eine gleiche Menge freier Kohlensäure.

XLXI.

Ueber neue Platinoxydulverbindungen.

Von

J. Lang.

(Aus *om några nya Platinoxydulföreningar. Upsala 1861.*)

In der Absicht, die Verbindungen der salpetrigen Säure mit Platinoxydul einem genaueren Studium zu unterziehen, hat der Verf. zuerst die Doppelsalze des schwefligsauren Platinoxyduls, die bisher bekannt waren, revidirt, und bei dieser Gelegenheit dem Bekannten einiges Neue hinzugefügt.

---

*) Fresenius, dies. Journ. LXIV, 335.

Um ein für den Ausganspunkt seiner Salzdarstellungen geeignetes Platinoxydulsalz zu bereiten, hat der Verf. mit der nöthigen Vorsicht durch Erhitzen des Platinchlorids sich Platinchlorür bereitet und dieses nach dem Auswaschen mit Wasser in kochender concentrirter Salzsäure gelöst. Diese Lösung wurde mit entweder denjenigen kohlensauren Alkalien, deren Verbindungen man in Absicht hatte, nahezu neutralisirt, oder mit den Chloriden der betreffenden Alkalien vermischt. Wenn diess mit Soda oder resp. Chlornatrium geschieht, so bildet sich ein leicht lösliches Doppelsalz, geschieht es aber mit den entsprechenden Verbindungen der beiden anderen Alkalien, so scheiden sich nach kurzer Zeit die schwerlöslichen hellrothen Doppelsalze mit Platinchlorür aus und können durch Umkrystallisiren in quadratischen Prismen erhalten werden. Diese Doppelsalze benutzte der Verf. zur Darstellung der nachfolgenden Verbindungen.

Schwefelsaures Kali-Platinoxydul. Die von Claus beschriebene Verbindung von zweifach-schwefligsaurem Platinoxydul mit schwefligsaurem Kali, $2(\dot{K}\ddot{S} + \dot{P}t\ddot{S}_2)_3 + 5\dot{H}$, erregt den Verdacht eines Gemisches, in welchem Platinoxydsalz anwesend war, denn sein Verhalten gegen Salzsäure widerspricht sowohl den Eigenschaften der schwefligsauren Salze im Allgemeinen, als auch denen des von Litton und Schnedermann dargestellten schwefligsauren Platinoxydulnatrons insbesondere. Der Verf. hat daher ein Kalidoppelsalz von Neuem dargestellt und ist zu anderem Resultat gelangt.

Versetzt man eine Lösung von Platinchlorür-Kalium mit saurem schwefligsauren Kali, so ist in der Kälte anscheinend keine Veränderung merkbar; bald aber tritt Entfärbung ein, es entweicht schweflige Säure und endlich scheidet sich allmählich ein Salzhäutchen aus. Erhitzt man jedoch das Gemisch, so tritt sofort Entfärbung und Abscheidung eines Doppelsalzes ein. Dieses ist schwach strohgelb, bildet mikroskopische sechsseitige Prismen, schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser löslich, und besteht aus $2.(3.\dot{K}\ddot{S} + \dot{P}t\ddot{S}) + 3\dot{H}$, in 100 Th.:

				Berechnet.
$\dot{K}$	36,32	36,40		36,21
$\dot{P}t$	27,39	27,34	27,42	27,47
$\ddot{S}$	—	—	32,98	32,86
$\dot{H}$	3,40	3,42		3,46

Seine neutral reagirende Lösung wird durch Salzsäure in der Kälte nicht, in der Wärme unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt und färbt sich dann gelbroth. Sie verhält sich gegen Reagentien wie folgt:

Von Kali und kohlensaurem Kali wird sie, sowohl kalt wie warm, nicht verändert, durch kohlensaures Natron weiss gefällt (das Natrondoppelsalz), verdünntes kohlensaures Ammoniak und Schwefelwasserstoff sind ohne Einwirkung, Schwefelammon im Kochen und nachheriger Zusatz von Salzsäure bewirkt einen schwarzen Niederschlag. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gelblichgrüne Fällung, mit Zinnchlorür rothe Färbung; durch Ammoniak weisse Fällung, die beim Umschütteln verschwindet.

Durch Behandlung von Platinchlorür-Kalium mit neutralem schwefligsauren Ammoniak war es nicht erreichbar, ein Doppelsalz mit nur 1 Atom $\dot{K}\ddot{S}$ zu erhalten, und eine Verbindung wie Claus sie angiebt, konnte ebenfalls nicht gewonnen werden.

Schwefligsaures Natron-Platinoxydul hatte alle die Eigenschaften, welche Litton und Schnedermann ihm zuschreiben; nur darin beobachtete der Verf. eine Abweichung, dass seine Zersetzung durch Salzsäure nicht so leicht von statten geht, wie man gewöhnlich angiebt, sondern dass mit ziemlich concentrirter Säure erhitzt werden muss. Die Zusammensetzung controlirte der Verf. durch eine Analyse und fand sie übereinstimmend mit der früheren Angabe (27,43 p.C. Natron und 31,84 Platinoxydul): $2.(3\dot{N}a\ddot{S} + \dot{P}t\ddot{S}) + 3\dot{H}$.

Natriumplatinchlorür wird zwar durch schweflige Säure reducirt, aber man kann aus der Lösung nicht das fragliche Doppelsalz gewinnen.

Schwefligsaures Ammoniak-Platinoxydul. Wenn man neutrales schwefligsaures Ammoniumoxyd mit Salmiak-Platinchlorür in nicht zu verdünnter Lösung versetzt, scheidet sich augenblicklich ein weisses Doppelsalz aus, welches in der erwärmten Mutterlauge leicht sich löst und nicht wieder beim Abkühlen herausfällt. Trennt man es von der Mutterlauge und wäscht es mit kaltem Wasser, so bildet es, über Pottasche getrocknet ein weisses, voluminöses, unter dem Mikroskop krystallinisches Pulver, $3.\dot{N}H_4\ddot{S} + \dot{P}t\ddot{S}$, welches in kaltem Wasser sich merklich löst, durch kohlensaures Natron Ammoniak verliert und sonst dieselben Reactionen wie das vorige Doppelsalz zeigt.

Schwefligsaures Silberoxyd-Platinoxydul scheidet sich aus, wenn das Kalidoppelsalz mit Silbernitrat vermischt wird. Es ist weiss, zusammenbackend, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak, und besteht aus $3.\dot{A}g\ddot{S} + \dot{P}t\ddot{S}$, in 100 Th.:

		Berechnet.
Ag	59,80	59,69
Pt	18,12	18,35
S	—	21,96

Salpetrigsaures Platinoxydul-Kali. Da weder durch Einwirkung von salpetrigsaurem Salz noch von Stickoxyd auf Platinchlorid eine Reduction des letzteren eintritt, so wurde als Mittel zur Darstellung der salpetrigsauren Doppelsalze die Zersetzung der Platinchlorüralkalien mit salpetrigsauren Salzen gewählt.

Das Gemisch von salpetrigsaurem Kali und Kalium-Platinchlorür entfärbt sich in der Kälte allmählich, erhitzt schneller, und setzt dann nach und nach ein Doppelsalz ab, welches in der Mutterlauge nur schwer löslich ist und darum sich beinahe vollständig abscheidet. Dasselbe besteht aus $\dot{K}\ddot{\ddot{N}} + \dot{P}t\ddot{\ddot{N}}$, in 100 Th.:

			Berechnet.
K	20,67	20,71	20,43
Pt	46,12	46,48	46,52
N	—	—	33,05

Die farblosen feinen Nadeln (sechsseitige Prismen) sind luftbeständig, lösen sich in 27 Th. Wasser von $+15^0$, leichter in warmem, reagiren neutral und scheiden sich aus einer in der Wärme gesättigten Lösung unverändert wieder aus.

Löst man aber das Salz in so viel Wasser, dass es sich beim Erkalten nicht sogleich wieder ausscheidet, und verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man statt der Prismen farblose rhombische Tafeln, welche die Zusammensetzung $\dot{K}\ddot{\bar{N}} + \dot{P}t\ddot{\bar{N}} + 2\dot{H}$ besitzen, leicht an der Luft verwittern und schon bei gewöhnlicher Temperatur ihren ganzen Wassergehalt verlieren.

Die Anwesenheit von Chlorkalium in den Lösungen des Salzes ist von Einfluss sowohl auf das Maass der Löslichkeit desselben, als auf dessen Abscheidung im wasserfreien Zustande, denn selbst aus freiwillig verdunstenden Lösungen scheidet sich dann nicht das wasserhaltige Salz aus.

Das Verhalten des Natrondoppelsalzes gegen Reagentien ist folgendes: Kali fällt eine weisse krystallinische Masse, die sich beim Erwärmen löst und beim Erkalten nicht wieder ausscheidet. Kohlensaure Alkalien bringen keine Veränderung hervor. Ammoniak veranlasst die Abscheidung feiner weisser Krystallnadeln, die sich beim Erwärmen lösen und beim Erkalten wieder ausscheiden. Mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammon dunklere Färbung in der Hitze. Mit Zinnchlorür gelber Niederschlag und dunkelrothe Färbung der Lösung. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul schwerer weisser Niederschlag; mit Eisenvitriol anfangs nichts, dann nach 24 Stunden schwache gelbbraune Fällung. Mit Kobaltnitrat und Kupfervitriol unverändert; mit Harnstoff in der Wärme schwache Gasentbindung und Gelbfärbung, mit salpetersaurem Harnstoff ebenso, später aber Abscheidung eines gelben Niederschlags, welcher in der Hitze verpufft.

Bei Zusatz von Schwefel- oder Salzsäure färbt sich die Salzlösung dunkler grün und wird zuletzt undurch-

sichtig; erst beim Erhitzen entweichen rothe Dämpfe und die gelbe Lösung enthält Platinchlorid.

Salpetrigsaures Platinoxydul-Natron. Wenn Platinchlorür-Natrium mit salpetrigsaurem Natron versetzt wird, so tritt Entfärbung der Flüssigkeit aber keine Abscheidung des Doppelsalzes ein. Erst beim Verdunsten im Vacuo erhält man zuletzt ein schwach gelbes krystallinisches Salz von der Zusammensetzung $\dot{N}a\ddot{\dot{N}} + \dot{P}t\ddot{\dot{N}}$, welches sich leicht in Wasser löst und neutral reagirt.

Das zu dieser Bereitung erforderliche Natrium-Platinchlorür ist umständlich darzustellen, da es so leicht löslich ist und schwer krystallisirt. Am besten verfährt man so: die salzsaure Lösung des Platinchlorürs wird mit kohlensaurem Natron nahezu neutralisirt, zur Trockne verdampft, der Rückstand kalt mit Alkohol ausgezogen und der Auszug in gelinder Wärme verdunstet. Das Salz scheidet sich, nicht ganz von NaCl frei, in prismatischen Krystallen aus.

Salpetrigsaures Platinoxydul-Ammoniak. Dieses Salz kann nur gewonnen werden durch Zersetzung des salpetrigsauren Silberoxyd-Platinoxyduls mit Chlorammonium. Aus der Lösung schiessen beim Verdunsten im Vacuo blassgelbe Prismen an, welche luftbeständig sind, bei 60—70° sich zu zersetzen beginnen und aus $\dot{N}H_4\ddot{\dot{N}} + \dot{P}t\ddot{\dot{N}} + \dot{H}$ bestehen. Das Salz löst sich leicht in Wasser, die Lösung reagirt neutral und entwickelt im Kochen Stickgas.

Salpetrigsaures Platinoxydul-Silberoxyd. Wird das Kalidoppelsalz in warm gesättigter Lösung mit concentrirter Silbernitratlösung versetzt, so scheidet sich die verlangte Silberverbindung in Krystallen aus. Diese lösen sich schwer in kaltem, viel leichter in heissem Wasser, haben eine schwach gelbliche Färbung, werden vom Licht schnell geschwärzt und zersetzen sich beim Erhitzen ohne Detonation. Ihre Zusammensetzung ist $\dot{A}g\ddot{\dot{N}} + \dot{P}t\ddot{\dot{N}}$.

Salpetrigsaures Platinoxydul-Baryterde. Durch Zersetzung des vorigen Salzes mit Chlorbaryum und Verdunsten des *Filtrats* in gelinder Wärme erhält man farblose oktaëdri-

sche Krystalle, $\dot{Ba}\ddot{\bar{N}} + \dot{P}t\ddot{\bar{N}} + 3\dot{H}$, die sich in kaltem Wasser träge, in warmem leichter lösen.

Salpetrigsaures Platinoxydul-Quecksilberoxydul. Eine mit etwas Salpetersäure versetzte verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul veranlasst in einer Lösung des salpetrigsauren Platinoxydul-Kalis einen gelbweissen Niederschlag, welcher sich durch Wasser rein waschen lässt und über Schwefelsäure getrocknet aus $\dot{H}g_2\ddot{\bar{N}} + \dot{P}t\ddot{\bar{N}} + \dot{H}$ besteht. Bei 60° verliert das Salz sein Wasser und später beginnt es sich zu zersetzen.

Saures salpetrigsaures Platinoxydul. Wird das oben beschriebene Barytsalz mit einer genau äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt und das Filtrat im Vacuo eingedampft, so hinterlässt die anfangs grünliche Flüssigkeit zuletzt eine rothe Salzmasse, die unter dem Mikroskop undeutliche prismatische Krystalle darstellt. In Wasser löst sie sich mit schwach gelber Farbe, in Alkohol farblos, mit saurer Reaction. Die wässrige Lösung wird durch Chlorkalium nicht gefällt, verhält sich aber gegen die charakterischen Reagentien wie eine Lösung von salpetrigsaurem Platinoxydul-Kali.

Die Analysen ergaben in der rothen Salzmasse 56,76 p.C. Platinoxydul, und diese Menge entspricht einer Zusammensetzung von $\dot{P}t\ddot{\bar{N}} + \dot{H}\ddot{\bar{N}}$, welche der Verf. für die wirkliche anzusehen geneigt ist, obwohl bisher noch kein saures salpetrigsaures Salz bekannt ist.

Salpetrigsaures Palladiumoxydul-Kali. Diese zuerst von Fischer beobachtete Verbindung erhält man auf dieselbe Weise und unter denselben Erscheinungen wie die entsprechende Platinoxydulverbindung. Auch die Eigenschaften derselben sind denen der letzteren sehr ähnlich; nur lösen sich die gelben Prismen etwas leichter. Auch hier trifft man auf ein wasserhaltiges Salz in Tafeln, $\dot{P}d\ddot{\bar{N}} + \dot{K}\ddot{\bar{N}} + 2\dot{H}$, welche sehr leicht verwittern und auf dieselbe Weise sich bilden, wie das correspondirende Platinoxydulsalz.

Unter den Reactionen der Lösung ist hervorzuheben: durch Kali in der Kälte und Wärme keine Fällung, in der

Wärme aber dunklere Färbung; kohlensaures Kali und Natron anfangs ohne Einwirkung veranlassen nach längerem Kochen schwarzbraune Trübung; Ammoniak bewirkt nach einiger Zeit Absatz eines gelben Niederschlags. Schwefelwasserstoff und Schwefelammon färben dunkelroth, salpetersaurer Harnstoff bewirkt Gasentwickelung und dunkelgelbe Färbung, Quecksilbercyanid ist anfangs ohne Einwirkung, erst nach langer Zeit entsteht gelatinöse Fällung.

Ausser diesem wasserfreien und wasserhaltigen Kalisalz gelang es dem Verf. nicht, noch eine andere Verbindung, die Fischer andeutet, zu gewinnen.

Salpetrigsaures Palladiumoxydul-Silberoxyd. Wird die vorige Verbindung mit Silbernitrat versetzt, so scheidet sich ein gelbes krystallinisches Salz aus, welches sich leicht in heissem Wasser löst und daraus in langen dunkelgelben Prismen anschiesst, $\dot{A}g\ddot{N} + \dot{P}d\ddot{N}$.

Die sämmtlichen bisher angeführten Salze zeigen in mehreren Reactionen, wie z. B. die schwefligsauren gegen stärkere Mineralsäuren und die salpetrigsauren gegen die Kobalt- und Kupferoxydsalze ein so von den anderen Salzen der beiden Säuren abweichendes Verhalten, dass schon Litton und Schnedermann vom $2(3\dot{N}a\ddot{S} + \dot{P}t\ddot{S}) + 3\dot{H}$ annahmen, es sei in ihm die schweflige Säure auf zweifache Art gebunden, da Salzsäure nur $\frac{2}{3}$ des vorhandenen $\dot{N}a\ddot{S}$ zerstört und der Rest mit $\dot{P}t\ddot{S}$ verbunden bleibt. Wenn man Döbereiner's aus dem violetten Platinoxydul und schwefliger Säure dargestellte Verbindung auf Grund des ermittelten Schwefel- und Platingehaltes sich construirt, so gelangt man auf die Formel $\dot{H}\ddot{S} + \dot{P}t\ddot{S}$ und die oben angeführte correspondirende Verbindung der salpetrigen Säure im Verein mit der Döbereiner'schen würde ganz ungewöhnlich in dem Gebiet jener beiden Säuren sein. Rechnet man dazu, dass die sonst bekannten Eigenschaften des Platinoxyduls in jenen Verbindungen sich nicht zu erkennen geben, so stehen wir vor einem Räthsel, welches sich zur Zeit wegen unserer Unkenntniss des Verhaltens des Platinoxyduls in Sauerstoffsalzen noch nicht lösen

lässt, aber schon Analogien besitzt in den bekannten unterschwefligsauren Goldsalzen, in den gepaarten Cyanüren und in den Platinchlorürverbindungen.

Zum Schluss giebt der Verf. noch ein Beispiel mehr zu dem abweichenden Verhalten des Platinoxyduls, welches aber nach den zahlreicheren Analogien für diesen Fall nichts Auffallendes mehr hat und nur bemerkenswerth ist, insofern die salpetrige Säure darin eine Rolle spielt.

Salpetrigsaures Platinoxydul-Ammoniak. Wie oben angegeben ist, scheiden sich bei Zusatz von Ammoniak zu dem salpetrigsauren Platinoxydul-Kali zuerst nach längerer oder kürzerer Zeit Krystallgruppen aus, die schnell an Menge zunehmen. Wenn man diese von der Mutterlauge trennt, abpresst und in kochendem Wasser löst, so erhält man sie beim Erkalten gereinigt und unzersetzt wieder.

Die Krystalle erleiden weder unter der Luftpumpe noch bei 100° eine Gewichtsveränderung, sind schwach gelblich gefärbt und bestehen aus $\dot{P}t\ddot{N} + NH_3$.

Sie reagiren vollkommen neutral und werden bei gewöhnlicher Temperatur durch Säuren nur äusserst langsam zersetzt; selbst concentrirte Schwefelsäure zeigt anfänglich kaum einen Angriff, erst nach einiger Zeit tritt grüne Färbung und dann braune ein.

Löst man die Verbindung in kochender verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sie sich beim Erkalten anscheinend unverändert wieder aus. Aber verdünnte Salzsäure zersetzt sie, wiewohl langsam, schon in der Kälte.

Trocken erhitzt zersetzen sich die Krystalle vor der Rothgluth unter Feuererscheinung und grosser Volumvermehrung.

Verdünnte Kalilauge scheint in der Kälte ganz ohne Wirkung, in der Wärme entwickelt sich langsam Ammoniak.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammon sind wirkungslos, warm wie kalt.

Sucht man nach Analogien in dem Verhalten anderer Platinoxydulsalze, um die abweichenden ebenfalls aufgezählten Eigenschaften zu erklären, so findet man nur eine

solche in Magnus' grünem Chlorür. Denn, was viel näher zu liegen scheint, die obige Verbindung als das salpetrigsaure Salz der einen von Reiset's Basen, $(PtNH_3)\dot{O}\ddot{N}$, anzusehen, lässt sich doch nicht wohl mit dem Charakter der salpetrigen Säure vereinigen, man müsste denn annehmen, dass hier die salpetrige Säure auf eine andere Weise gebunden sei, als in einem ihrer anderen Salze.

Zum Schluss theilt der Verf. noch eine Anzahl Versuche mit, welche den Zweck hatten, die Entstehung der grünen Färbung bei Zersetzung der salpetrigsauren Platinverbindung mittelst stärkerer Säuren zu erklären. Es wurde Stickoxyd mit Kaliumplatinchlorür und mit dem salpetrigsauren Platinoxydul-Kali in Wechselwirkung gesetzt und dabei ein negatives Resultat erhalten, aber bei Zutritt von Luft entstand nachher die grüne Färbung. Durch alle Experimente konnte jedoch der Verf. zu keinem weiteren Schluss gelangen, als dass die grüne Verbindung eine höhere Oxydationsstufe als Stickoxyd enthalten müsse.

L.

Ueber den Pyrosmalith.

Von

J. Lang.

(Auszug aus *Kemisk-analyt. Undersökning af Pyrosmalith. Upsala.*)

Die einzige Analyse, welche über dieses sehr seltene Mineral bekannt ist, die Hisinger's aus dem Jahr 1815, war nicht geeignet, ein klares Bild von seiner Zusammensetzung zu geben, daher die verschiedenen Formeln, welche Berzelius, Nordenskjöld und Rammelsberg dafür entwickelt haben. Der Grund davon lag einerseits in den damals üblichen unzureichenden Bestimmungsmethoden

gewisser Bestandtheile, andererseits im Mangel an Material, welcher nicht mehrere Analysen gestattete. Desshalb benutzte der Verf. die freigebige Aufopferung des Prof. Svanberg, mit welcher dieser einige Stufen des Minerals zur Verfügung stellte, und hat nach allen Richtungen hin die genaueste Analyse ausgeführt.

Das Vorkommen des Pyrosmalith beschränkt sich, so viel man weiss, auf die Gruben bei Philipstedt in Wermland, Nordmarken, und wenn Breithaupt als anderen Fundort Nya-Kopparberg anführt, so muss dieses auf einem Missverständniss einer Angabe Hausmann's (Reise durch Scandin. V, 13) beruhen, denn nirgends sonst sagt ein Mineralog etwas über ein zweifaches Auftreten jenes Minerals.

Die vorliegenden Stufen hatten dasselbe Ansehen, wie Hisinger es beschrieben. Die sechsseitigen bis 1 Zoll langen Prismen lagen auf Kalkspath, der in ein grünes Muttergestein eingewachsen war, hie und da fand sich ein Korn Magneteisenstein und ein Schwefelkieskrystall. Dieselben waren äusserlich matt, schmutzig grün bis leberbraun, darunter aber besassen sie ihren eigenthümlichen Glanz und Farbe. Im Innern enthielten sie oft Krystalle von Kalkspath, Magneteisen und Schwefelkies eingesprengt, und darum bedurfte es ganz besonderer Sorgfalt und Zerstückelung, um reines Material für die Analysen zu bereiten.

Das specifische Gewicht fand sich bei + 14—15° C. zu 3,174—3,168, die Härte = 4,5 nach Mohs.

Das fein geriebene und geschlämmte graugrüne Mineralpulver, welches von Wasser nicht im Geringsten angegriffen wird, wurde über Schwefelsäure getrocknet und theils durch Salpetersäure, theils durch Salzsäure zersetzt, der Wassergehalt aber in einer besonderen Probe bestimmt. Die Zersetzung mittelst Salpetersäure geschah in einer Retorte, an deren Hals Liebig'sche Absorptionsapparate, mit Ammoniakflüssigkeit gefüllt, befestigt waren, um das entweichende Chlor aufzufangen. Die Zersetzung mittelst Salzsäure hatte den Zweck, die Oxydationsstufe des Eisens zu ermitteln und wurde desshalb in einer

Kohlensäureatmosphäre vorgenommen. Das Eisen wurde mit übermangansaurem Kali titrirt.

Die salpetersaure Lösung wurde zunächst von der Kieselsäure befreit, das Filtrat mit Silbernitrat gefällt und nach Entfernung des überschüssigen Silbersalzes mit Ammoniak gefällt. Den Niederschlag von Eisenoxyd nnd Thonerde kochte man mit Kalilauge und fällte die Thonerde aus der kalischen Lösung nach Sättigung mit Salzsäure durch kohlensaures Ammoniak. Das Eisenoxyd wurde nochmals gelöst und mit bernsteinsaurem Ammoniak niedergeschlagen. In beiden Oxyden, Thonerde wie Eisenoxyd, fand sich in Salzsäure Unlösliches vor, und dieses wurde als Kieselsäure in Rechnung gestellt.

Aus dem ammoniakalischen Filtrat von der Thonerde und dem Eisenoxyd wurde das Mangan durch Schwefelammon gefällt und wie gewöhnlich als $\dot{M}n\ddot{M}n$ bestimmt, aus dem Filtrat aber nach Zerstörung des Schwefelammons mittelst Salzsäure der Kalk durch Ammonoxalat niedergeschlagen.

Das Filtrat vom bernsteinsauren Eisenoxyd enthielt noch Mangan, welches wie vorher ausgefällt wurde und die vom Schwefelammon abfliessende Lösung gab noch eine Spur Kalk zu erkennen.

Die beiden Mengen des Manganoxyduloxyds enthielten noch Kieselsäure, welche ebenfalls bestimmt wurde.

Talkerde konnte nicht aufgefunden werden.

Da das Mineral beim Erhitzen bis 200° keinen Gewichtsverlust erleidet, so wurde das Wasser desselben in einer Verbrennungsröhre ausgetrieben, und zwar indem man das Mineralpulver mit einem grossen Ueberschuss von scharf getrocknetem Bleioxyd glühte und einen trocknen Luftstrom darüber führte. Ein vorgeschlagenes Chlorcalciumrohr nahm das Wasser auf und dieses reagirte völlig neutral.

Endlich wurde noch durch Glühen im Wasserstoffgas, wodurch die Chlorverbindungen des Eisens sich leicht zersetzen, eine Gesammtbestimmung des Chlor- und Wassergehaltes durch den Gewichtsverlust vorgenommen.

Die Resultate aller dieser Bestimmungen sind folgende, in 100 Th.:

$\ddot{S}i$	35,59	35,19	35,51	—				
$\dot{F}e$	30,97	31,29	30,43	30,21				
$\dot{M}n$	21,25	20,77						
$\ddot{A}l$	0,24	—						
$\dot{C}a$	0,67	0,81						
Cl	3,72	3,86	—	—	—	—	11,01	11,41
$\dot{H}$	—	—	—	—	7,65	7,84		

Da nach der Titrirung der Eisenoxydgehalt nur 0,79 p.C. ausmacht und der Chlorgehalt mehr Eisen erfordert als in diesen 0,79 enthalten ist, so sollte man glauben, dass der Pyrosmalith sowohl $\dot{F}e$ als $\ddot{F}e$ enthält; aber der geringe Antheil des letzteren lässt wohl richtiger auf entweder eine kleine Verwitterung des Minerals oder auf einen kleinen Fehler in der Eisentitrirung schliessen. Ist ersteres der Fall, so kann auch der Wassergehalt etwas grösser ausgefallen sein, als dem unveränderten Mineral zukommt.

Man darf desshalb wohl annehmen, dass Chlor als Eisenchlorür und der Rest Eisen als Oxydulsilicat vorhanden seien, und dann lässt sich die Formel:

$$FeCl + 2(\dot{R}_6\ddot{S}i + 4\dot{H}) = FeCl + 2(\dot{R}_2\ddot{S}i + 4\dot{R}\ddot{S}i + 4\dot{H}),$$

oder wenn Kieselsäure $= \ddot{S}i$ angenommen wird:

$$3FeCl + 4.(\dot{R}_2\ddot{S}i + 2\dot{R}_3\ddot{S}i_2 + 6\dot{H})$$

aufstellen.

Das Silicat $2.\dot{R}_6\ddot{S}i_5 + 8\dot{H}$, welches den Hauptbestandtheil des Pyrosmaliths ausmacht, findet sich auch im Schillerspath von der Baste und im Thermophyllit.

Wie man sich die Vereinigung des Chlorürs mit dem Silicat vorzustellen habe, lässt der Verf. dahin gestellt, erinnert aber an die analoge Erscheinung bei den fluorhaltigen Glimmern. Jedenfalls ist an eine chemische Einmengung des Chlorürs nicht zu denken.

LI.

Ueber die Bildung krystallisirter Phosphate und Arseniate.

Von

H. Debray.

(Compt. rend. t. LII, p. 44.)

Bringt man die Auflösungen der Phosphorsäure oder Arsensäure mit metallischen Carbonaten zusammen, so werden diese in krystallisirte unlösliche Phosphate oder Arseniate umgewandelt, deren Zusammensetzung je nach der Temperatur beim Versuche verschieden ist.

Bei gewöhnlicher Temperatur erhält man im Allgemeinen Producte, deren Zusammensetzung durch die Formel $PO_5, 2RO, HO + Aq.$ ausgedrückt werden kann; so kann man z. B. den phosphorsauren Kalk, $PO_5, 2CaO, HO + 4HO$, erhalten, der sich als Product der Pflanzensecretion findet, und den als Haidingerit vorkommenden arsensauren Kalk, $AsO_5, 2CaO, HO + 3HO$.

Bei 100^0 erhält man die Verbindungen $PO_5, 2CaO, HO$; $AsO_5, 2CaO, HO$; $PO_5, 3MnO, 3HO$ etc.

Das Wasser übt auf die Phosphate eine zersetzende Wirkung aus; es bildet dieselben in basischere Phosphate um; so spaltet sich das bei 70^0 erhaltene Manganphosphat, $PO_5, 2MnO, 7HO$, beim Erhitzen mit Wasser auf 100^0 in ein Phosphat mit 3 Aeq. Mangan, und in ein lösliches Phosphat, $PO_5, MnO, 2HO$, wie folgende Gleichung zeigt:

$$2(PO_5, 2MnO, HO + 6HO) = PO_5, 3MnO + 3HO + PO_5, MnO, 2HO + Aq.$$

Manchmal zieht das Wasser nur die Säure des Salzes aus, wie z. B. bei den Kupferverbindungen: $PO_5, 3CuO, 3HO$ und $AsO_5, 3CuO, 4HO$, welche bei hinreichend erhöhter Temperatur Libethenit, $PO_5, 4CuO, HO$, und Olivenit, $AsO_5, 3CuO, HO$, geben, die aus der sauer gewordenen

Flüssigkeit auskrystallisiren. Es finden hierbei folgende Reactionen statt:

$$4(PO_5, 3CuO, 3HO) = PO_5, 3HO + 3(PO_5, 4CuO, HO) + Aq.$$
$$4(AsO_5, 3CuO, 4HO) = AsO_5, 3HO + 3(AsO_5, 4CuO, HO) + Aq.$$

Die Lösungen der Kupfersalze erleiden besonders leicht diese Umwandlungen.

Das Kalkphosphat, $PO_5, 2CaO, HO$, das entsprechende Arseniat und das Bleiphosphat, $PO_5, 2PbO, HO$, werden bei keiner Temperatur durch Wasser allein verändert; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorüren derselben Base verwandeln sie sich aber bei ungefähr 250° in Chlorophosphate. Man erhält auf solche Weise Apatit, eine entsprechende arsenhaltige Verbindung und ein neues Bleiphosphat, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$3(PO_5, 2CaO, HO) + 4CaCl = 3(PO_5, 3CaO) + CaCl + 3HCl.$$
$$3(AsO_5, 2CaO, HO) + 4CaCl = 3(AsO_5, 3CaO) + CaCl + 3HCl.$$
$$3(PO_5, 2PbO, HO) + 4PbCl = 3(PO_5, 3PbO) + PbCl + 3HCl.$$

Dagegen ist es unmöglich, Chlorophosphate mit den Phosphaten von Magnesia, Mangan etc. zu erhalten, welche sich leicht in Phosphate mit 3 Aeq. Magnesia oder Mangan umwandeln, wenn man sie mit Wasser erhitzt.

Den Chalcolit kann man darstellen durch Mischen der Lösungen von phosphorsaurem Kupfer mit salpetersaurem Uran. Diese Verbindung kann als ein dreibasisches Phosphat betrachtet werden, von der Formel:

$$PO_5, 2(Ur_2O_2)O, CuO + 8HO.$$

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen sind folgende:

Verb. von der Formel: $\begin{matrix} PO_5 \\ AsO_5 \end{matrix}$ $2RO, HO + Aq.$

$PO_5, 2MgO, HO + 9HO.$

$PO_5, 2MgO, HO + 6HO.$
$PO_5, 2MnO, HO + 6HO.$
$PO_5, 2FeO, HO + 6HO.$

$PO_5, 2CaO, HO + 4HO$ (Prod. d. Pflanzensecretion).
$PO_5, 2(Ur_2O_2)O, HO + 4HO.$
$PO_5, (Ur_2O_2)O, CaO, HO + 3HO.$

$\left\{\begin{array}{l}AsO_5, 2CaO, HO + 3HO \text{ (Haidingerit).}\\ PO_5, 2CaO, HO + 3HO.\\ PO_5, (Ur_2O_2)O, CaO, HO + 3HO.\end{array}\right.$

$\left\{\begin{array}{l}AsO_5, 2CaO, HO + 2HO.\\ PO_5, (Ur_2O_2)O, CaO, HO + 2HO.\\ AsO_5, 2CuO, HO + 2HO.\end{array}\right.$

$\left\{\begin{array}{l}AsO_5, 2CaO, HO.\\ PO_5, 2CaO, HO.\\ PO_5, 2PbO, HO.\end{array}\right.$

Verb. von der Formel: $\begin{matrix}PO_5\\AsO_5\end{matrix} 3RO + Aq.$

$PO_5, 2(Ur_2O_2)O, CuO + 8HO$ (Chalcolit).
$PO_5, 3MgO + 5HO.$
$AsO_5, 3CuO + 4HO.$

$\left\{\begin{array}{l}PO_5, 3MnO + 3HO.\\ PO_5, 3CaO + 3HO.\\ PO_5, 3CuO, + 3HO.\end{array}\right.$

$\left\{\begin{array}{l}PO_5, 3MnO + HO.\\ PO_5, 3ZnO + HO.\\ PO_5, 3FeO + HO.\end{array}\right.$

Verb. von der Formel: $3\left(\begin{matrix}PO_5\\AsO_5\end{matrix} 3RO\right) + RCl.$

$3(PO_5, 3CaO) + CaCl$ (Apatit).
$3(AsO_5, 3CaO) + CaCl.$
$3(AsO_5, 3PbO) + PbCl$ (Bleiphosphat).

Verb. von der Formel: $\begin{matrix}PO_5\\AsO_5\end{matrix} 3RO + RO, HO.$

$PO_5, 3CuO + CuO, HO$ (Libethenit).
$AsO_5, 3CuO + CuO, HO$ (Olivenit).

LII.

Einwirkung des Chlors auf Cyanäthyl.

In der Voraussetzung, dass das Cyanäthyl durch Behandlung mit Chlor eine den Wasserstoff substituirende Veränderung erfahren werde, wie andere organische Substanzen, und dass sich aus dem Product vielleicht Chlorpropion werde darstellen lassen, hat O. Hesse (Ann. der Chem. u. Pharm. CXVI, 195) Cyanäthyl im zerstreuten Licht mit Chlor behandelt, so lange noch Einwirkung stattfand, zuletzt gelinde erwärmend.

Das zu dem Versuch erforderliche Cyanäthyl gewann er durch Destillation von Cyankalium mit ätherschwefelsaurem Kali, Rectification des Destillats, Behandlung des bis 110° Uebergegangenen mit Salpetersäure, nochmalige Destillation und schliesslich Entwässern des letzten Destillates mit Chlorcalcium. Bei erneuter Rectification des entwässerten Products sammelte man das Destillat von 97° Kochpunkt. Es war wasserhell und von angenehm ätherischem Geruch.

Durch die Behandlung mit Chlor wurde unter reicher Salzsäureentbindung ein dickflüssiges, heftig zu Thränen reizendes Liquidum erhalten, aus welchem sich Salmiak ausgeschieden, und in einer Kältemischung erhielt man eine Partie Krystalle, von denen durch Abpressen die Flüssigkeit getrennt wurde. Diese lieferte eine nach wiederholten Destillationen bei 104—107° siedende Flüssigkeit und im Rückstand braune Krystalle.

Die zuerst in der Kältemischung erhaltenen Krystalle, mehrmals gepresst, wurden aus absolutem Weingeist umkrystallisirt und vorsichtig sublimirt. Dabei bildeten sich zuerst lange Nadeln und hierauf schuppige büschelförmig vereinte Krystalle, im Rückstand blieb nur wenig bräunliche Substanz. Das Sublimat gab bei der Analyse die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}Cl_5N_3O_6$.

							Berechnet.
C	26,8	27,4					27,6
H	4,2	—					4,1
Cl	—	—	45,2	45,5			45,3
N	—	—	—	—	11,1	11,0	10,7
O	—	—	—	—	—	—	11,3

Die Krystalle lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie schmelzen bei 110,5° und erstarren bei 86° strahlig. Die wässrige Lösung reagirt neutral, schmeckt süsslich und giebt mit Salpetersäure und Silbernitrat selbst nach längerem Stehen keinen Niederschlag. Kochende Kalilauge entwickelt Ammoniak. Ammoniak, Schwefelsäure und Salzsäure lösen sie unverändert; aber die weingeistige salzsaure Lösung derselben giebt mit Platinchlorid Platinsalmiak, und das Filtrat riecht gewürzhaft nach Münze, setzt auch ölige, krystallinisch erstarrende Tropfen einer stickstofffreien Verbindung ab.

Die Flüssigkeit von 104—107° Kochpunkt, welche noch ein wenig Cyanäthyl beigemengt enthielt, war farblos, roch unangenehm, verbrannte mit russender Flamme und höchst stechenden Dämpfen, war schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig und zersetzte sich beim Aufbewahren unter Salzsäurebildung. Unlöslich in Wasser, verflüchtigt sie sich mit dessen Dämpfen, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Spec. Gew. = 1,431 bei + 15°. Durch Kali und Baryt wird sie in Ammoniak und eine nicht flüchtige Säure zerlegt. Ihre Zusammensetzung nähert sich der des Bichlorcyanäthyls, $C_6H_3Cl_2N$:

							Berechnet.
C	30,4	—	31,7	—	31,2	31,6	29,0
H	2,9	—	2,9	—	3,2	2,9	2,5
Cl	—	—	—	55,9	—	—	57,2
N	—	11,1	—	—	—	—	11,3

Dampfdichte 4,26, berechnet für obige Formel 4,29.

Die bei der Destillation des Bichlorcyanäthyls hinterbleibenden Krystalle haben dieselbe Zusammensetzung wie dieses und sind entweder damit isomer oder polymer. Sie wurden mit absolutem Alkohol gewaschen, aus Weingeist mit Thierkohlezusatz umkrystallisirt, und waren dann theils *Schuppen*, theils grosse rhombische Tafeln, theils dicke

zolllange Prismen. Schmelzpunkt 74,5°, Erstarrungspunkt 51—70°. Nicht unzersetzt sublimirbar, unlöslich in Wasser, in 0,77 Th. Aether und 7,17 Th. absoluten Alkohol bei 26° löslich.

LIII.

Identität des Chlorbenzols mit Bichlortoluol.

Die Beobachtung, dass das sogen Chloräthyliden dasselbe sei wie Monochloräthylchlorür (s. dies. Journ. LXXIX, 59), erweckte in F. Beilstein die Vorstellung, dass die Einwirkung des Phosphorchlorids auf Aldehyde überhaupt nach jenem Schema vor sich gehen möge, wonach aus dem Aldehyd das Chlorür eines gechlorten Alkoholradicals entsteht. Um diess zu prüfen, hat er Versuche in dieser Richtung mit dem Chlorbenzol angestellt, welches nach jener Voraussetzung das Chlorür des Chlorbenzyls, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\Cl\end{matrix}\right\}Cl$, sein musste, und nicht wie Wicke annimmt, das Bichlorid eines zweiatomigen Radicals, $C_{14}H_6$. Dass aber das Chlorür des Chlorbenzyls identisch sei mit dem sogen. Bichlortoluol, war nach der schon bekannten Identität des Chlortoluols mit dem Benzylchlorür sicher anzunehmen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 336). Es galt also, das Bichlortoluol solchen Versuchen zu unterwerfen, aus denen hervorging, dass es mit dem aus dem Bittermandelöl abgeleiteten Chlorbenzol identisch sei.

Das erforderliche Bichlortoluol, welches bisher noch nicht rein bekannt war, stellte der Verf. aus Toluol dar, welches aus dem Benzin des Steinkohlenöls durch fractionirte Destillation bei 105—115° gewonnen war. Man entwickelte auf 1 Aeq. Toluol 4 Aeq. Chlor, leitete dieses bei zerstreutem Tageslicht ein, destillirte und behandelte das unter 185° Uebergegangene von Neuem mit Chlor. Die Destillate zwischen 185 und 220° lieferten fractionirt bei 200—210° den grössten Antheil, welcher drei Mal rectifi-

cirt wurde, indem man nur das zwischen 200 und 210° Uebergehende auffing. Dieser Antheil ist das Bichlortoluol, eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit, die man durch Schütteln mit Bleioxyd von beigemengter Salzsäure befreien, aber nicht unzersetzt destilliren kann; daher der Siedepunkt nicht genau anzugeben ist. Es wurde einmal 201,1° (corrigirt) und das andere Mal 202,6° beobachtet, und noch abweichender sind Wicke's und Cahours' Angaben (206) von denen Engelhardt's (198). Die Zusammensetzung des Products stimmte deshalb mit der Berechnung nicht ganz völlig überein:

						Berechnet.
C_{14}	51,5	51,8	52,2			52,1
H_6	4,4	4,5	4,3			3,8
Cl_2	—	—	—	43,2	44,1	44,1

Die Eigenschaften dieses Bichlortoluols stimmen ganz mit denen des Chlorbenzols überein. Fast geruchlos in der Kälte, reizt sein Dampf heftig zu Thränen. Unlöslich in Wasser zersetzt es sich bei längerer Berührung damit und bildet Bittermandelöl. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Spec. Gew. = 1,256 bei 13°.

Durch Silber- und Quecksilberoxyd wird das Bichlortoluol in Bittermandelöl umgewandelt, wenn man die Reaction unter Steinöl vor sich gehen lässt und vorsichtig erhitzt. Dieselbe Vorsicht ist anzuwenden bei der Einwirkung des oxalsauren Silberoxyds, wobei Bittermandelöl, Kohlensäure und Kohlenoxyd entstehen. Auch weingeistige Silbernitratlösung bildet daraus Bittermandelöl.

Das benzoësaure Salz, welches nur schwer rein und nicht ganz frei von Bichlortoluol zu erhalten ist, hatte die von Engelhardt dafür angegebenen Eigenschaften: ölig, leicht in Aether, weniger in Alkohol löslich, durch Schwefelsäurehydrat gelöst aber zersetzt. Das essigsaure Salz entsteht auf ähnliche Art und ist ebenso schwer rein zu erhalten; es bildet ein dunkelgelbes Oel mit den Eigenschaften, welche Wicke ihm beilegt.

Auch Aethernatron zerlegt das Bichlortoluol in der Wasserbadhitze, indem sich eine durch Wasser abscheidbare ätherische Flüssigkeit bildet, die durch Schwefelsäure

in Alkohol und Bittermandelöl zersetzt wird, wie Wicke angiebt. Aber des Letzteren Angaben über die Einwirkung alkoholischer Kalilösung fand der Verf. nicht bestätigt. Alkoholische Ammoniaklösung auf ähnliche Art angewendet bewirkte Salmiakausscheidung und Bildung von Bittermandelöl.

Kaliumsulfhydrat zersetzt, wie Engelhardt und Cahours auch vom Chlorbenzol angeben, das Bichlortoluol heftig und es bildet sich ein gelbes allmählich krystallisirendes Oel von unangenehmem Geruch. Die aus Weingeist umkrystallisirte Verbindung bildet Oktaëder, schmilzt bei 77—78° und enthält 53,4 p.C. Kohlenstoff und 4,5 p.C. Wasserstoff, ist also kein Sulfobenzol, wie Cahours und Engelhardt diess beobachteten. Die Krystalle enthalten vielmehr ausser Schwefel auch noch Chlor, und der darin gefundene Kohlen- und Wasserstoffgehalt stimmen sehr gut mit der Formel $C_{14}H_7ClS$ zusammen. Um diese augenscheinliche Abweichung des Bichlortoluols vom Chlorbenzol zu constatiren, wurde Chlorbenzol mit Kaliumsulfhydrat zersetzt, und dabei erhielt man dieselben Resultate wie beim Bichlortoluol. Die abweichenden Beobachtungen Engelhardt's und Cahours' mögen daher ihren Grund in anderen Darstellungsverfahren oder sonst wo haben. Der Verf. goss stets die Lösung des Schwefelalkalis auf das Chlorid.

Ebenfalls eine Abweichung fand sich bei der Einwirkung des Natriums auf das Bichlortoluol; dieses wirkt nämlich verharzend, was nach Wicke beim Chlorbenzol der Fall nicht sein soll. Indessen bei Wiederholung des letzten Versuchs fand der Verf., dass auch das Chlorbenzol durch Natrium verharzt wird.

Ganz gleiches Verhalten wie Chlorbenzol zeigte das Bichlortoluol gegen Schwefelcyankalium und gegen concentrirte Schwefelsäure.

Auf die Identität des Monochlorbenzylchlorürs mit dem aus Bittermandelöl dargestellten Chlorbenzol gründet der Verf. die allgemeine Anschauung, dass die aus Aldehyden abgeleiteten mehrfach gechlorten Verbindungen, welche ihren Sauerstoff verloren haben, von Alkoholradi-

calen, speciell vom Hydrür des Alkoholradicals deriviren, wie das Aldehyd selbst, und nicht Chloride zweiatomiger Radicale seien:

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}$ Aethylwasserstoff.	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}$ Benzylwasserstoff (Toluol).
$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}$ Aldehyd.	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}\right\}$ Bittermandelöl (Benzylaldehyd).
$\left.\begin{matrix}C_4(H_4Cl)\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chloräthyliden (Monochloräthylchlorid).	$\left.\begin{matrix}C_{14}(H_6Cl)\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chlorbenzol (Monochlorbenzylchlorür).

Die leichte völlige Abscheidbarkeit des Chlors aus dem Bichlortoluol ist für den Verf. nicht ein Beweis, dass ein zweiatomiger Kohlenwasserstoff mit den 2 At. Chlor gleichmässig verbunden sei, sondern dass die Moleküle in der Benzoëgruppe äusserst beweglich sind. Denn es gelingt, wiewohl schwieriger, auch aus dem Monochloräthylchlorür die völlige Abscheidung beider Chloratome. In besonderem Widerspruch mit der Annahme des zweisäurigen Radicals, $C_{14}H_6$, im Chlorbenzol steht die vom Verf. gefundene Verbindung $C_{14}H_7ClS$. Die Verschiedenheit der Verbindungen der Glykole von den damit isomeren aus den correspondirenden einatomigen Alkoholradicalen lässt sich, meint der Verf., am besten nach Würtz's Formulirung übersehen:

Aethylhydrür	$C_4H_5.\dot{H}$.	Aethylenhydrür	$C_4H_4.H_2$.
Aldehyd	$C_4H_4.O$.	Aethylenoxyd	$C_4H_4.O_2$.
Chloräthyliden	$\begin{matrix}C_4H_4Cl\\Cl\end{matrix}$.	Aethylenchlorid	$C_4H_4.Cl_2$.

[Nur ist schwer einzusehen, wie im Aldehyd die Spaltung des sonst einheitlichen Sauerstoffatoms = 16 zu rechfertigen sei? D. Red.]

Aus seiner Anschauung erklärt der Verf. auch die Zersetzung des Chlorbenzols, vermöge deren nicht ein Glykol des Radicals, $C_{14}H_6$, wie man erwarten sollte, sondern nur wieder Bittermandelöl entspringt:

$$(C_{14}H_6Cl_2 + 2.\dot{A}g\bar{A} = (C_{14}H_6O_2 + 2.C_4H_3O_3) + 2AgCl;$$
$$(C_{14}H_6O_2 + 2.C_4H_3O_3) + 2\dot{K}\dot{H} = C_{14}H_6O_2 + 2(\dot{K}C_4H_3O_3) + 2\dot{H}.$$

Insofern das Bittermandelöl nicht ein Aether, sondern ein Aldehyd, verbindbar mit Anhydriden, ist, zersetzen sich die letzteren Verbindungen durch Alkalien in ihre ursprünglichen Constituenten.

LIV.

Zersetzungsproducte der Schleimsäure.

Die von F. Schulze zuerst beobachtete Umwandlung des Furfurols in Brenzschleimsäure hat Dr. H. Schwanert (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 257) weiter verfolgt, um die Basicität dieser Säure und die Natur von Malaguti's *Pyromucamide biamidée* zu ermitteln.

Um Furfurol darzustellen, kocht man am zweckmässigsten gleiche Theile Kleie und Schwefelsäure mit dem dreifachen Gewicht von der angewandten Kleie an Wasser, destillirt bis viel schweflige Säure erscheint, sättigt mit Soda das Destillat und dann mit Kochsalz, worauf das Furfurol geschieden und wiederholt mit Wasser rectificirt wird. Die Ausbeute ist 3 p.C. der Kleie.

Kocht man wässrige Furfurollösung mit frisch gefälltem Silberoxyd, so scheidet sich Silber ab und das grünlich gelbe Filtrat giebt Krystallblättchen von brenzschleimsaurem Silberoxyd, $\dot{A}gC_{10}H_3O_5$, aus welchem sich durch Salzsäure Krystalle der Säure $C_{10}H_4O_6$ erhalten lassen. Diese stimmt in allen Eigenschaften mit der auf gewöhnlichem Wege dargestellten Pyroschleimsäure überein.

Die durch einfache Sauerstoffaufnahme vor sich gehende Umwandlung des Furfurols in Brenzschleimsäure berechtigte zu der Annahme, dass sich ersteres zu letzterer wie ein Aldehyd zu seiner Säure verhalte, womit sehr wohl auch die Bildungsweise des Furfuramids, Furfurins und Thiofurfurols übereinstimmt. Desshalb versuchte der Verf., eine sonst für die Aldehyde charakteristische Eigen-

schaft, die Verbindung mit zweifach-schwefligsauren Alkalien, nachzuweisen, was ihm in der That gelang.

Das *schwefligsaure Natron-Furfurol*, $C_{10}H_3NaS_2O_{10}$ *), scheidet sich aus einer mit überschüssigem Furfurol digerirten Lösung des zweifach-schwefligsauren Natrons bei Zusatz eines gleichen Volums Weingeist in blättrigen farblosen oder rosagefärbten Krystallblättern aus, die man mit Weingeist auswäscht und auf dieselbe Art nochmals aus wässriger Lösung ausscheidet. Sie sind fettglänzend, leicht in Wasser löslich und zersetzen sich leicht durch Säuren, indem schweflige Säure frei wird und die Lösung sich röthet.

Die Basicität der Brenzschleimsäure musste Aufschluss geben, in welcher Relation das Furfurol zu ihr steht, ob wie Aldehyd zur Essigsäure oder wie Glyoxylsäure zur Oxalsäure. Das erstere war nach den bisherigen Kenntnissen über die einbasige Natur der Pyroschleimsäure zu erwarten und hat sich auch durch des Verf. Versuche bestätigt. Inzwischen hatte Malaguti ein aus brenzschleimsaurem Ammoniak dargestelltes Product als ein Biamid bezeichnet und dieses bedurfte der Aufklärung.

Zur Bereitung der Salze stellte der Verf. Pyroschleimsäure aus der durch Oxydation von Milchzucker gewonnenen Schleimsäure dar. Es wurden je 80—100 Grm. der letzteren in kleinen Retorten destillirt, das Uebergegangene nochmals destillirt und hierbei die Vorlage gewechselt,

*) In dieser Formel muss ein Druckfehler sein, sonst ist nicht abzusehen, woher O_{10} kommen. Sind nur 3 At. H in der Verbindung, so können nur O_8 vorhanden sein, und dann stimmt die procentige Zusammensetzung mit der berechneten schlecht überein, wie sich aus der Zusammenstellung des Verf. für den H in der That ergiebt. Nimmt man aber H_5 an, dann ist genügende Uebereinstimmung vorhanden und die Formel wird dann nach alter Weise

$C_{10}H_3O_3\dot{N}a\ddot{S}_2+2\dot{H}$ oder $C_{10}H_5NaS_2O_{10}$.

	Berechnet.	Gefunden.	
C	30,0	28,63	29,87
H	2,5	2,55	2,72
Na	11,5	11,61	—
S	16,0	15,62	15,63
O	40,0	—	—

D. Red.

wenn der Hals der Retorte sich mit Krystallen belegt. Diese werden dann für sich noch einmal aus dem Oelbade rectificirt.

Die dargestellten Salze waren das Baryt- und Silbersalz und der Aether $C_{14}H_8O_6$. Keines derselben war abweichend von den früheren Annahmen zusammengesetzt, und auf keine Weise liess sich ein saures Salz darstellen. Auch die Analyse des sulfobrenzschleimsauren Baryts stimmte mit der Regel überein, die bei der Sättigungscapacität der gepaarten Säuren so häufig beobachtet worden ist, denn er bestand aus $C_{10}H_2Ba_2S_2O_{12}$, bei 150° getrocknet.

Darnach konnte Malaguti's Biamid nicht das der Brenzschleimsäure sein, und die Versuche lehrten auch, dass es das einer anderen stickstoffhaltigen Säure sei. Diese nennt der Verf. *Carbopyrrolsäure*, weil sie aus Kohlensäure und Pyrrol zusammengesetzt angesehen werden kann. Malaguti's Amid ist darnach Carbopyrrolamid. Um dieses zu gewinnen, wurde schleimsaures Ammoniak trocken destillirt und das wässrige Destillat im Wasserbade in einer Retorte eingedampft. Es bilden sich bei der Zerstörung des schleimsauren Ammoniaks Pyrrol, bekanntlich bis jetzt erst als Destillationsproduct thierischer Substanzen bekannt, viel kohlensaures Ammoniak und das in Rede stehende Amid. Der bei der zweiten Destillation in der Retorte erstarrende Rückstand ist *Carbolpyrrolamid*, mit ein wenig Pyrrol verunreinigt. Durch Thierkohle in alkoholischer Lösung gereinigt bildet es weisse glänzende Krystallblättchen, leicht in Weingeist und Aether, weniger in Wasser löslich, schmelzbar bei 176,5° (corrigirt), von süssem Geschmack und der Zusammensetzung $C_{10}H_6N_2O_2$.

			Berechnet.
C	55,13		54,54
H	5,65		5,45
N	—	25,25	25,45
O			14,56

Durch Erhitzen mit Barythydrat und Wasser geht dieses Amid unter Ammoniakentwickelung in das Baryt-

salz der Carbopyrrolsäure über, welche durch Säuren abgeschieden werden kann.

Aus concentrirter wässriger Lösung des Barytsalzes scheidet sich bei Zusatz von Salzsäure ein weisser flockiger Niederschlag ab, der sogleich von der sich röthenden Mutterlauge abfiltrirt werden muss. Aus wässrigem Weingeist umkrystallisirt erhält man schmutzig weisse Prismen der *Carbopyrrolsäure*, die an der Luft sich leicht verflüchtigen, sonst bei 190° schmelzen und sublimiren, bei höherer Temperatur in Pyrrol und Kohlensäure sich zerlegen. Dieselbe Zersetzung erleiden sie in ihren Lösungen bei Anwesenheit von Säuren, daher aus der Mutterlauge von obiger Bereitung nichts mehr davon zu gewinnen ist. Bei 100° getrocknet besteht sie aus $C_{10}H_5NO_4$ und diese Zusammensetzung wie die vorher angeführte Zersetzungsart machte es wahrscheinlich, dass sie eine der Anthranilsäure oder dem Leucin ähnliche Constitution habe. Inzwischen konnte durch Einwirkung von salpetriger Säure keine der Salicylsäure oder Leucinsäure analoge Säure aus der Carbopyrrolsäure erhalten werden wegen ihres leichten Zerfallens durch Säuren.

Das *Barytsalz* der Carbopyrrolsäure bildet grosse seideglänzende Blätter, $\dot{B}aC_{10}H_4NO_3$, löslich in Wasser und Weingeist. Gegen Säuren verhalten sie sich wie oben angegeben in der Kälte, wird aber erhitzt, so zersetzt sich auch das abgeschiedene Pyrrol weiter in eine hellbraune flockige Masse, *Pyrrolroth*, und Ammoniak.

Das *Bleisalz* bildet kleine perlmutterglänzende Schuppen, die sich allmählich rosa färben, wenig in Wasser, leichter in Weingeist sich lösen und aus $\dot{P}bC_{10}H_4NO_3$ bestehen.

Das *Pyrrol*, welches bei der Destillation des schleimsauren Ammoniaks reichlich sich bildet, lässt sich leicht von dem wässrigen Destillat abheben und reinigen. Mit Kalihydrat entwässert, dann destillirt und nochmals über Chlorcalcium rectificirt, hat es alle Eigenschaften, die Anderson an dem aus Knochenöl erhaltenen beschreibt: wasserhell, unter Luftabschluss nicht veränderlich, von an-

genehm ätherischen Geruch, stechendem Geschmack, färbt Fichtenspähne blutroth und siedet bei 133°. Zusammensetzung C_8H_5N.

Das *Pyrrolroth*, auf oben angeführte Art erhalten, bildet braune verfilzte Flocken, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Aether, Alkalien und Säuren ausser in rauchender Salpetersäure. In Weingeist ist es nur ein wenig löslich und an der Luft erhitzt flüchtig. Diese Eigenschaften sind dieselben wie sie Anderson schon angab. Aber die Analysen weichen sowohl unter sich, als von denen Anderson's ab.

Versucht man durch Erhitzen des brenzschleimsauren Ammoniaks das Carbopyrrolamid darzustellen, so gelingt diess eben so wenig als durch Erhitzen des aus dem brenzschleimsauren Aethyloxyd gewonnenen Amids. Das erstere zersetzt sich einfach in Brenzschleimsäure und Ammoniak, das zweite sublimirt stets unzersetzt. Dieses Amid bildet weisse warzenförmige Krystalle, $C_{10}H_5NO_4$, isomer mit der Carbopyrrolsäure.

Aus diesen Versuchen erschliesst sich, dass dieses Amid also auch die Brenzschleimsäure in keiner directen Beziehung zur Carbopyrrolsäure stehen, dass folglich das Carbopyrrolamid nicht Resultat einer Umbildung der Schleimsäure in Brenzschleimsäure während der Destillation des schleimsauren Ammoniaks ist.

Die Aehnlichkeit der Carbopyrrolsäure mit dem Leucin und der Anthranilsäure wird die Aufstellung der rationellen Formel für dieselbe abhängig machen von der Ansicht, welche man über die Constitution der beiden letzteren Verbindungen hat. Und davon ist natürlich auch die Formel des Carbopyrrolamids abhängig, letztere ist am einfachsten als das Amid einer einbasigen Säure zu nehmen, und daher stellt sich als natürlichste Constitution der Carbopyrrolsäure dar: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_2(NH_2)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, und ihres Amids: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_2(NH_2)O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$.

Ausgehend von der Ansicht, dass das Furfurol, das Aldehyd der Brenzschleimsäure sei, versuchte der Verf. seine Darstellung durch Destillation von brenzschleimsaurem und ameisensaurem Kalk zu bewerkstelligen. Aber vergeblich. Ebenso hat sich Hlasiwetz's Vermuthung, dasselbe unter den Destillationsproducten des Guajakharzes zu treffen, nicht bestätigt. Zwar ist die Formel des Furfurols homolog mit der des Guajakols, aber das Oel unter den Destillationsproducten des Guajakharzes, welches bei etwa 170° übergeht, hat nur äussere Aehnlichkeit mit Furfurol, es reducirt kein Silberoxyd. Inzwischen fehlt diese charakteristische Eigenschaft auch dem reinen Guajakol, und daher kann man auch keine Homologie zwischen ihm und dem Furfurol zulassen.

LV.

Ueber das Alkapton.

Mit diesem dem Ausdruck Merkoptan nachgebildeten Namen bezeichnet C. Boedecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 98) einen Stoff, der einmal in dem Harn eines an einer unbekannten Krankheit leidenden Mannes aufgefunden worden. Derselbe zeichnet sich durch begierige Absorption (καπτειν) des Sauerstoffs aus, wenn er in alkalischer Lösung ist, daher die Benennung. Wenn der fragliche Harn mit etwas Natron versetzt wurde, so färbte sich die blass röthliggelbe Flüssigkeit bald von oben herab braun, und dass diese Veränderung durch Sauerstoff herbeigeführt wurde, davon konnte man sich durch directe Versuche überzeugen. Ohne Zusatz von Alkali absorbirte der Harn keinen Sauerstoff, aber nach Zusatz etwas mehr als sein gleiches Volum.

Nach Sättigung des alkalisch gemachten Harns mit Sauerstoff besass derselbe die Eigenschaft, alkalische Kupferoxydlösung zu reduciren, wie er es auch vorher that.

Um den Körper, der diese auffallenden Eigenschaften zeigte, aus dem Harn abzuscheiden, wurde letzterer mit Bleizucker gefällt und das Filtrat mit Bleiessig niedergeschlagen. Das hierbei Ausgefällte enthielt den gesuchten Stoff, während das Filtrat davon noch die Fehling'sche Lösung reducirte.

Der mittelst Bleiessig erhaltene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff unter Wasser zerlegt und die Lösung abfiltrirt. Diese färbte sich mit Natron braun und reducirte auch die Fehling'sche Kupferlösung, obwohl sie Wismuthoxyd nicht reducirte, also keinen Zucker enthielt.

Man dampfte nun die wässrige Lösung im Wasserbade ein, entfernte dabei durch Zusatz von etwas Alkohol die aus Chlorblei herrührende Salzsäure und brachte den Syrup durch Mischen mit Schwerspathpulver zu völligen Trockne. Das feine Pulver wurde mit Aether ausgezogen und das gelbe Extract abdestillirt. Es hinterblieb eine harzähnliche braunrothe Masse, die nach einiger Zeit Hippursäurekrystalle absetzte. Durch kaltes Wasser zog man die braunrothe amorphe Masse aus, fällte diese Lösung nochmals mit Bleizucker und das Filtrat davon abermals mit Bleiessig, zersetzte den letzteren Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und verdunstete die wässrige Lösung davon im Wasserbad. So wurde das Alkapton erhalten. Es stellte eine goldgelbe firnissartige Masse ohne Geruch und Geschmack dar, durchsichtig, glänzend, spröde, leicht Feuchtigkeit anziehend, aber nicht zerfliesslich. Beim Erhitzen auf Platinblech schmolz es und entwickelte einen widerlich urinösen Geruch, entzündete sich und hinterliess leicht unverbrennliche Kohle.

Mit Natronkalk erhitzt entweichen ekelhaft riechende Dämpfe von alkalischer Reaction.

In Wasser und Alkohol ist die Substanz sehr leicht, in Aether fast gar nicht löslich. Die gelbe wässrige Lösung reagirt sauer und zeigt folgendes Verhalten:

Verdünnte Säuren sind anscheinend ohne Wirkung; concentrirte Schwefelsäure schwärzt sich und entwickelt

schweflige Säure; concentrirte Salpetersäure bildet Pikrinsäure.

Alkalien verändern bei Luftabschluss nicht, aber bei Luftzutritt bräunen sie die Lösung. Kalk- und Barythydrat wirken ähnlich, aber langsamer. Allmälig setzt sich ein dunkelbraunes Sediment ab.

Bleizucker, Chlorbaryum, Chlorcalcium und Quecksilberchlorid sind wirkungslos.

Bleiessig fällt einen weissen an der Luft bräunlich violett werdenden Niederschlag.

Silbernitrat bringt in der Kälte keine Veränderung hervor; beim Kochen bräunt sich die Lösung und Silber scheidet sich ab. Setzt man zur kalten Lösung wenig Natron, so entsteht ein rostbrauner Niederschlag, der selbst im Dunkeln unter Abscheidung von Silber sich schwärzt. Wird eine mit Ammoniak nicht völlig neutralisirte Lösung mit Silbersalz vermischt, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der bald durch Gelb und Braun ins Schwarze übergeht.

Salpetersaures Quecksilberoxyd veranlasst einen rostbraunen Niederschlag, der beim Erhitzen Quecksilber abscheidet.

Eisenchlorid verursacht bräunliche Färbung, Uebermangansäure und Chromsäure werden reducirt.

Gegen Kupferoxyd und Wismuthoxyd in alkalischen Flüssigkeiten verhält sich das Alkapton ähnlich wie Harnsäure, es reducirt das Kupferoxyd und nicht das Wismuthoxyd; bei Anwesenheit von nur wenig Kupferoxyd bleibt das Reductionsproduct mit gelber Farbe gelöst, im andern Fall scheidet sich Kupferoxydul aus. Ist gleichzeitig Zucker anwesend, so wird Wismuthoxyd reducirt, und diess lässt sich bei einiger Aufmerksamkeit von der braunen Substanz unterscheiden, welche durch Einwirkung des Sauerstoffs auf Alkapton entsteht.

Mit Hefe in Berührung verändert sich das Alkapton nicht.

Die Zusammensetzung des Stoffs konnte nur qualitativ ermittelt werden, er enthielt Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff.

LVI.

Notizen.

1) *Harnsaures Natron in durchsichtigen Kugeln.*

Wenn eine mit überschüssiger Harnsäure gekochte sehr verdünnte Natronlauge filtrirt und darauf mit kalt gesättigten Lösungen von Natronsalzen, wie Phosphat, Bicarbonat, Nitrat, Acetat, Sulfat oder Chlorid vermischt wird, so entsteht nach Dr. Baumgarten (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 106) ein weisser Niederschlag, der unter dem Mikroskop in Gestalt stark lichtbrechender Kugeln, ähnlich den Fetttröpfchen, erscheint.

Anfangs lassen sich diese Kugeln mit kaltem Wasser gut auswaschen; sind aber die letzten anhängenden Salztheile entfernt, dann beginnen sie in ein Aggregat von Nadeln sich umzuwandeln. In kochendem Wasser lösen sich die Kugeln ziemlich leicht, nicht so in kaltem.

Die Analysen, welche mit theilweis schon nadelförmig gewordenen Kugeln angestellt wurden, lieferten als Ergebniss, dass die Zusammensetzung für beide dieselbe sei, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur $(\dot{N}a\dot{H})C_{10}H_2N_4O_4+3\dot{H}$, bei 130° $(\dot{N}a\dot{H})C_{10}H_2N_4O_4+2\dot{H}$.

Der Uebergang aus den amorphen kugeligen in den krystallisirten Zustand findet also ohne Aenderung der chemischen Zusammensetzung statt und stellt sich den Phänomenen an die Seite, wie wir sie am zähen Schwefel kennen.

---

2) *Leichtere Abscheidung des Inosits aus thierischen Geweben.*

Die bisher übliche Abscheidungsweise des Inosits mittelst Alkohol hat den Uebelstand, dass, wenn die Menge des Alkohols nicht richtig getroffen ist, der Inosit in Lösung bleibt. Diess verhütet Dr. L. Cooper Lane (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 118) auf folgende Weise:

Die durch Verdampfen concentrirte wässrige Flüssigkeit wird mit dem 3—4fachen Volum Alkohol kochend vermischt und so abgegossen oder filtrirt. Setzt das Filtrat nach 24 Stunden Inositkrystalle ab, so reinigt man diese durch Lösen in Wasser und Ausscheiden durch Alkohol. Setzt sich nichts ab, so versetzt man die alkoholische Lösung mit einer hinreichenden Menge Aether (bis zu entstehender Trübung) und erhält dann Inosit in perlglänzenden Blättchen.

Enthält die Lösung neben Inosit viele fremde thierische Stoffe, so ist es zweckmässig, diese zuvor durch Bleizucker, dann den Inosit durch Bleiessig niederzuschlagen und erst den aus dem Bleiessig abgeschiedenen Inosit der obigen Behandlung zu unterwerfen.

Ein Ochsenhirn, eine Milz, eine Pankreas, $\frac{1}{2}$ Ochsenlunge liefern reichliche Krystalle von Inosit.

---

3) *Eine neue Säure aus Toluol.*

In der Voraussetzung, dass man, wie durch Oxydation des Cymols Toluylsäure (s. dies. Journ. XLIV, 145) und des Cumols Benzoësäure (daselbst p. 148) sich bilden, aus dem homologen Toluol eine ähnliche homologe Säure würde erhalten können, hat R. Fittig Toluol der Einwirkung der Salpetersäure unterworfen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 191). Aber das Resultat fiel gegen die Erwartung aus. Zwar bildet sich eine krystallisirbare Säure, die schon Deville beobachtete und für Benzoësäure hielt, dieselbe ist jedoch weder Benzoësäure noch eine ihr homologe mit geringerem Kohlenstoffgehalt, sondern eine, wie es scheint, der Salicylsäure isomere. Denn das Barytsalz lieferte 32,7 p.C. Ba und das Silbersalz 43,7 p.C. Ag, was mit der Berechnung nahe übereinstimmt, nur war der Kohlenstoffgehalt im letzteren zu hoch.

Die Säure krystallisirt nur in äusserst kleinen Nadeln, ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem etwas leichter löslich, schmelzbar und unzersetzt sublimirbar. Ihre Lösung reagirt nicht auf Eisenchlorid. Das Barytsalz

ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in Warzen. Das Silbersalz, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, krystallisirt aus heissem in stark glänzenden Nadeln.

---

4) *Ueber die Titrirung des Zinns.*

Wegen der ausserordentlich schnellen Veränderlichkeit des gelösten Zinnchlorürs hat Stromeyer vorgeschlagen, die Titrirungen des Zinns mittelbar auszuführen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 261).

Man erreicht diess folgendermaassen: In einem mit Gasleitungsrohr versehenen Kolben löst man das zu titrirende Zinn in kochender Salzsäure, lässt das Gasleitungsrohr in eine Eisenchloridlösung untertauchen und nach vollendeter Lösung des Metalls den Apparat erkalten. Es steigt dann die Eisenchloridlösung zurück und setzt sich mit dem Zinnchlorür um: $SnCl$ und $FeCl_3 = SnCl_2$ und $2FeCl$. Das entstandene Eisenchlorür titrirt man dann mit Chamäleon und berechnet für je 1 Atom verbrauchten Sauerstoff 1 At. Zinn. Um genau zu verfahren ist es nothwendig, ein der zu titrirenden Lösung gleich grosses Volum Wasser für sich mit derselben Menge Eisenchloridlösung zu versetzen und zu sehen, wie viel C.C. Chamäleon diese Lösung zu derselben Farbennüance bringt, welche die andere austitrirte besitzt. Die dazu erforderliche Anzahl C.C. werden von denen bei der Titernehmung verbrauchten abgezogen.

Man kann auch das zu bestimmende Zinn in einer concentrirten und mit etwas Salzsäure versetzten Eisenchloridlösung auflösen, $Sn + 2.FeCl_3 = SnCl_2 + 4FeCl$, dann entsprechen natürlich je 2 At. verbrauchten Sauerstoffs 1 At. Zinn. Diese Lösungsmethode kann jedoch selbstverständlich nur bei reinem Zinn in Anwendung kommen, welches nicht Metalle enthält, die Eisenchlorid ebenfalls reduciren.

Endlich hat der Verf. beobachtet, dass auch Zinnsulfid, SnS_2, durch Eisenchlorid in gelinder Wärme vollständig

zersetzt wird, indem sich Schwefel abscheidet: SnS_2 und $2.FeCl_3 = SnCl_2, 4FeCl$ und 2S.

---

5) *Oel von Pinus Pumilis Haenke.*

Das aus den jungen Zweigen und Nadeln der Zwergkiefer (Krummföhre) in den Umgebungen Reichenhalls mit Wasser abdestillirte ätherische Oel hat nach Untersuchungen von C. Mikolasch (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 323) trotz vieler Aehnlichkeit doch auch abweichende Eigenschaften von dem Terpentinöl und anderen aus Pinusarten gewonnenen Oelen.

Es hat einen eigenthümlichen sehr angenehmen Geruch, 0,893 spec. Gew. bei 17° C. und siedet bei 152° C. Von Jod und atmosphärischem Sauerstoff wird es bei weitem weniger angegriffen als das Terpentinöl.

Mit geschmolzenem Kali färbt es sich braun und verharzt sich. Mit Kalium entwickelt es Wasserstoff, und wenn durch erneute Behandlung des Destillats mit Kalium letzteres nicht mehr einwirkt, so ist aller sauerstoffhaltige Bestandtheil des Oels zerstört und man erhält einen dünnflüssigen farblosen Kohlenwasserstoff von 0,875 spec. Gew. bei 17° C., weniger angenehmen Geruch und der Zusammensetzung des Terpentinöls. Siedepunkt 161° C. Depolarisation in 25 Centim. Dickenschicht 18° L. (Das blos mit Wasser und Chlorcalcium behandelte rohe Oel depolarisirt um 16°.)

Mit Chlorwasserstoff bildet der Kohlenwasserstoff keine feste sondern flüssige Verbindung, $C_{20}H_{16}HCl$, von thymianähnlichem Geruch und 0,982 spec. Gew. bei 17° C., welche nichts von einer festen Verbindung gelöst enthält.

Darnach scheint das Oel von *Pinus Pumil.* nur einen Kohlenwasserstoff zu enthalten (wenn nicht die sauerstoffhaltigen Bestandtheile desselben Oxydationsproducte eines anderen Kohlenwasserstoffs sind. D. Red.)

LVII.
Ueber die Diansäure.

Von

Fr. v. Kobell.

Ich habe in meinem letzten Aufsatze über Hermann's Bemerkungen (s. dies. Journ. LXXXIII, 193) die Hoffnung ausgesprochen, durch einige Versuche aufklären zu können, in wie weit dessen Ansicht gegründet sei, dass die Säure des Niobit von Bodenmais wesentlich aus einem Gemenge von $\frac{1}{3}$ Tantalsäure und $\frac{2}{3}$ der blaulöslichen Säure bestehe, welche ich Diansäure genannt habe, und dass von ihrem Gehalt an Tantalsäure das verschiedene Verhalten gegenüber der Diansäure herrühre. Diese Versuche habe ich nun, so weit es meine Mittel erlaubten, ausgeführt und theile sie in Folgendem mit.

Da die Diansäure in den von mir angegebenen Maassen (s. dies. Journ. LXXIX, 291) mit Salzsäure von 1,15 spec. Gew. gekocht ein in Wasser sehr leicht und vollkommen lösliches Chlorid giebt, und bei Zusatz von Stanniol diese Lösung eine blaue, blaugrüne oder olivengrüne Farbe (je nach dem Verdünnen und dem Einflusse der Luft) annimmt, daher von der fast unlöslichen Tantalsäure leicht zu unterscheiden ist, so unternahm ich Versuche mit Gemengen der beiden Säuren, denn namentlich die zweite Eigenschaft der Diansäure konnte ohne Schwierigkeit zeigen, ob ein Gemenge von $\frac{1}{3}$ Tantalsäure und $\frac{2}{3}$ Diansäure dem Verhalten der Unterniobsäure von Bodenmais unter denselben Umständen entspreche. Ich bereitete zu diesem Zweck Kalilösungen dieser Säuren und bestimmte ihren Gehalt, indem ich aus ein paar Cubikzollen derselben die Säure ausfällte, filtrirte, glühte und wog. Die Tantalsäure wurde aus einem Tantalit von Kimitto gezogen, welchen ich auch bei meinen anderen Versuchen gebraucht hatte, die Diansäure theils aus dem Tyrit, theils aus dem Dianit von Tammela, die Unterniobsäure aus dem Niobit von

Bodenmais, der ebenfalls zu den früheren Versuchen gedient.

Ich mischte zunächst die Tantal- und die Dianlauge in dem Verhältniss, dass auf 1 Th. Tantalsäure 2 Th. Diansäure kamen, wie es die Ansicht Hermann's verlangt, und fällte dieses Gemisch unter fleissigem Umrühren mit Salzsäure, filtrirte und kochte den Niederschlag mit der hinreichenden Menge von Salzsäure und Stanniol. Der Gehalt an Diansäure betrug bei den Proben 0,15—0,2 Grm. oder auch etwas mehr, so dass 1Cub.-Z. Salzsäure von 1,15 spec. Gew. zur Behandlung des gesammten Präcipitats hinreichte. Das Kochen geschah wie früher in einer Porcellanschale auf einem dünnen Blech durch Gasflamme erhitzt und wurde 10 Minuten fortgesetzt. Die Flüssigkeit wurde dann unmittelbar mit ½ Cub.-Z. Wasser versetzt und sogleich in einem bedeckten Trichter filtrirt. Das Verhalten entsprach *nicht* der Voraussetzung Hermann's, denn bei zwei Proben filtrirte die Lösung olivengrün oder blaugrün. Es geschah dieses aber auch, als ich die Laugen so mischte und fällte, dass *gleiche* Theile Tantalsäure und Diansäure im Präcipitat sich befanden, wonach also die Bodenmaiser Säure über 50 p.C. Tantalsäure enthalten müsste. Ich habe mich durch Wägen der Rückstände, überzeugt, insoweit dieses auf solche Weise auszumitteln ist, dass die Diansäure dabei grösstentheils extrahirt worden war und selbst in einem Falle, wo der Rückstand der angewandten Tantalsäure um ¼ an Gewicht zugenommen hatte, wäre der Gehalt des unlöslichen Gemenges noch auf 75 p.C. Tantalsäure gekommen. Damit man sich bei diesen Versuchen nicht täusche, hat man zu beachten, nicht gar zu wenig Diansäure anzuwenden, denn eine Probe von 0,05 Grm. Tantalsäure und 0,05 Diansäure kann ein farbloses Filtrat geben, während eine von 0,15 Tantalsäure und 0,15 Diansäure die blaugrüne Farbe deutlich zeigt. Es kommt dieses daher, dass bei so kleinen Mengen das zum Filtriren nöthige Wasser die Farbe der Lösung leicht bleicht, und dass sich eine gefärbte Dianlösung, welche wegen der ungelösten Tantalsäure nur *langsam* filtriren kann, leicht dabei oxydirt und somit die

Farbe verliert. Versuche, welche in ähnlicher Weise mit Gemischen von Bodenmaiser Säure und Diansäure angestellt wurden, gaben dieselben Resultate.

Da nun weder Hermann annimmt, dass die Bodenmaiser Säure über 50 p.C. oder gar 75 p.C. Tantalsäure enthalte, und mit Rücksicht auf Rose's Arbeiten nicht einmal anzunehmen ist, dass sie deren an 30 p.C. enthalte, so erklärt sich das verschiedene Verhalten dieser Säure von der des Samarskit, Euxenit etc., kurz von der Diansäure wohl einfach dadurch, dass die Unterniobsäure selbst, aus welcher nach Rose die Bodenmaiser Säure besteht, die erwähnte Unlöslichkeit mit der Tantalsäure theile und sich dieser wie in so vielen anderen Eigenschaften auch darin gleich oder sehr ähnlich verhalte.

Dass Hermann in dieser Unterniobsäure von Bodenmais einen Gehalt an Diansäure gefunden habe, will ich nicht bezweifeln, es kann aber dieser Gehalt nicht bedeutend sein, wie ich daraus schliesse, dass aus der erwähnten Säure keine merkliche Spur von Diansäure durch Salzsäure extrahirt werden kann, während sich doch etwas Unterniobsäure auflöst. Ich stellte darüber einen Versuch mit 0,4 Grm. dieser Unterniobsäure an und kochte sie mit 1 Cub.-Z. Salzsäure von 1,15 spec. Gew. 10 Minuten lang, goss dann 14 Cub.-Z. Wasser zu, liess sedimentiren und filtrirte. Der Rückstand auf dem Filtrum wog, nachdem im Filtrat Ammoniak keine Trübung mehr zeigte, nach dem Glühen 0,35 = 87,5 p.C. Die Lösung wurde eingedampft und gefällt und das Präcipitat mit Salzsäure und Zinn wie gewöhnlich behandelt, es zeigte sich aber grossentheils ungelöst und filtrirte farblos. Dieser Versuch giebt zugleich ein Maass des Unterschiedes in der Löslichkeit für die Unterniobsäure gegenüber der Diansäure, wenn beide unter den erwähnten Umständen in gleicher Weise mit Salzsäure behandelt werden, denn *während die Diansäure eine vollkommene und unveränderlich klare Lösung giebt, hinterlässt die Unterniobsäure* $87\frac{1}{2}$ *p.C., d. i. nahezu* $\frac{9}{10}$ *der angewandten Menge.* Damit ist der Unterschied der beiden Säuren, abgesehen von dem nicht minder wesentlichen bei Behandlung mit Zinn, wohl evident genug dargethan.

Ich habe in meiner ersten Abhandlung erwähnt, dass eine verdünnte salzsaure Lösung der Diansäure (ohne Zinn) bei langsamem Abdampfen sich trübe, auf Zusatz von wenig Wasser sich wieder aufhelle und dann durch zugesetzte concentrirte Salzsäure neuerdings getrübt werde. Ich habe diesen Versuch mit der Säure des Tyrit wiederholt und dasselbe Resultat erhalten, wenn ich zu einer solchen concentrirten Lösung von Diansäure eine hinreichende Menge von concentrirter Salpetersäure setzte. Sowohl der mit Salzsäure als der mit Salpetersäure erhaltene Niederschlag geben auf Zusatz von Wasser sogleich eine vollkommen klare Lösung.

Wenn man die durch Zinn erhaltene blaue Lösung der Diansäure (etwas concentrirt) mit concentrirter Salzsäure versetzt, so giebt sie ebenfalls ein smalteblaues Präcipität, auf Zusatz vom gleichen Volum Wasser löst sich dieses wieder vollkommen zur klaren saphirblauen Flüssigkeit. Versetzt man eine solche etwas tief gefärbte blaue Diansäurelösung mit einer hinreichenden Menge rauchender Salpetersäure, so wird sie sogleich entfärbt und bildet sich ein dicker weisser Niederschlag, auf Zusatz von Wasser löst sich auch dieser sogleich wieder zur farblosen klaren Flüssigkeit.

Diese Erscheinung ist ganz analog der, wenn man eine nicht zu verdünnte Lösung von Chlorbaryum mit concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure versetzt. Diese Säuren entziehen wie hier dem Chlorbaryum so auch dem Dianchlorid das zur Lösung nöthige Wasser, und die Lösung erfolgt wieder, wenn dieses Wasser zugesetzt wird.

Die Schlüsse, welche Damour und Deville aus ihren Versuchen mit dem Euxenit, Columbit aus Grönland und Columbit von Limoges in Beziehung auf die Diansäure gezogen haben, wurden unter der Voraussetzung gemacht, dass die Säure des Columbits von Limoges Unterniobsäure sei, weil sie von Rose dafür gehalten worden war. So hatte Herr Damour die Güte mir auf meine Anfrage zu schreiben. Diese Säure ist aber nach den eigenen Versuchen der beiden Chemiker Diansäure und so haben sie Diansäure mit Diansäure verglichen und

natürlich ihr Verhalten gleich befunden. Hätten sie das Verhalten der *normalen* Unterniobsäure Rose's, nämlich der des Niobit von Bodenmais, untersucht und verglichen, sie würden sich leicht von ihrem Irrthum überzeugt haben*).

Auch die Säure des Columbits von Middletown ist nach den Beobachtungen Hermann's Diansäure, und ebenso die des Columbit aus Grönland nach Damour und Deville, wie ich dieses in meiner ersten Abhandlung auch schon angedeutet habe. Diese Columbite sind daher Dianite.

Dass die Diansäure in manchen Eigenschaften mit der Tantal- und Unterniobsäure übereinkomme, ist gewiss, denn sie ist ja vom Samarskit, Dianit von Middletown etc. von Rose untersucht und gerade wegen der grossen Aehnlichkeit mit der Unterniobsäure von Bodenmais verwechselt und gleich gehalten worden, dass aber die Tantal- und Unterniobsäure unter einander noch mehr Aehnlichkeit haben, ist auch gewiss, und während über die Bestimmung einer reinen Diansäure kein Zweifel sein kann, fehlt es zur Zeit noch immer an einem scharf unterscheidenden Kennzeichen für Tantal- und Unterniobsäure, denn auch die Bestimmung des Chlorids kann, wie die Erfahrung lehrt, leicht Täuschungen veranlassen.

---

*) Die betreffende Abhandlung kenne ich bis jetzt nur aus Correspondenzen; das Heft des *Institut*, welches sie enthält, ist bis jetzt durch Zufall noch nicht hierher geliefert worden.

LVIII.
Ueber Linarit vom Ural.

Von

Fr. v. Kobell.

In der Leuchtenberg'schen Sammlung fand ich ein Bleierz aus den Vadainskischen Gruben im Nertschinskischen, welches sich bei genauerer Untersuchung als *Linarit* herausstellte. Das Mineral bildet strahlig zusammengehäufte kleine Krystalle von lasurblauer Farbe, und konnte an einigen der Spaltungswinkel von 103° unter dem Mikroskop beim Kerzenlicht gemessen werden. Vor dem Löthrohr verknistert das Mineral; langsam erwärmt schmilzt es = 1, also ohne Daraufblasen, am Lichtsaum; nach dem Schmelzen mit Salzsäure befeuchtet färbt es die Flamme blau, giebt im Kolben Wasser, welches schwach sauer reagirt, und ist für sich auf Kohle leicht zu Blei reducirbar (mit Kupfer).

Die Analyse gab:

Schwefelsaures Bleioxyd	76,41
Kupferoxyd	17,43
Wasser und eine Spur von Chlor	6,16
	100

Das Mineral hat offenbar die Mischung des Linarit, denn der Ueberschuss an schwefelsaurem Bleioxyd und Wasser, welchen die Analyse gegen die bekannten von Brooke und Thomson zeigt, rührt von erdigem Bleivitriol her, welcher aus kleinen Klüften der Krystallaggregate nicht vollkommen entfernt werden konnte. Der Ural ist also ein neuer Fundort für dieses seltene Mineral.

LIX.

Fortsetzung der Beiträge zur analytischen Chemie. Untersuchung des Alaunsteines, des Löwigites und der Thonerdehydrate.

Von

Alexander Mitscherlich.

1.

Methode der Trennung der Schwefelsäure, der Thonerde, der Kalkerde, der Magnesia, des Kalis und des Natrons.

Die ausführliche Beschreibung einer Analyse wird die Methode der Trennung dieser Substanzen am deutlichsten machen, und da ich gerade mit der Untersuchung des Alaunsteines beschäftigt war, so will ich die Zerlegung desselben in seine Bestandtheile weitläufig anführen.

In einer früheren Abhandlung*) habe ich das Verhalten des Alaunsteines zur Schwefelsäure und Salzsäure beschrieben, und habe erwähnt, dass der Alaunstein durch Salzsäure bei erhöhter Temperatur in einer zugeschmolzenen Glasröhre vollständig zerlegt wird. Ungefähr 1 Grm. Alaunstein wurde gut geschlämmt, das Wasser vom Schlämmen mit dem Pulver eingedampft und gewogen. Mit 10 C.C. Salzsäure, welche 25 p.C. Chlorwasserstoff enthielt, wurde der Alaunstein in ein Rohr von schwer schmelzbarem böhmischen Glase eingeschlossen und einer Temperatur von ungefähr 200° während zwei Stunden ausgesetzt. Was sich nicht gelöst hatte, wurde abfiltrirt; es bestand aus schwefelsaurem Baryt. Die filtrirte Lösung wurde mit Wasser versetzt, die Schwefelsäure heiss durch Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag (*a*) abfiltrirt, rein ausgewaschen, getrocknet, gewogen und wieder in concentrirter Schwefelsäure gelöst. Durch Zusatz von Wasser

*) Dies. Journ. LXXXI, 108.

schied sich der schwefelsaure Baryt aus und wurde abfiltrirt. Das Filtrat (*b*) wurde eingedampft und die Schwefelsäure durch Erhitzen grossentheils entfernt. Durch Zusatz von Ammoniak entstand ein Niederschlag von Thonerde, 0,22 p.C. vom schwefelsauren Baryt; es war ferner noch 0,32 p.C. schwefelsaures Kali und 0,33 p.C. schwefelsaure Kalkerde in der Lösung (*b*) enthalten. Diese kleinen Beimengungen waren mit dem schwefelsauren Baryt niedergefallen und hatten sich nicht durch Auswaschen entfernen lassen.

Die filtrirte Flüssigkeit (*c*) von der Bestimmung der Schwefelsäure (*a*) wurde erhitzt; die Thonerde (*d*), nachdem an Salmiak ungefähr das Zwanzigfache von dem Gewicht der etwa im Alaunstein enthaltenen Magnesia hinzugesetzt war, durch Ammoniak kochend gefällt und die Flüssigkeit so lange gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak nur höchst unbedeutend war. Die rein ausgewaschene Thonerde (*d*) wurde mit dem nassen Filtrum in einem Platintiegel erst schwach und dann vor dem Gasgebläse längere Zeit stark geglüht und ihr Gewicht bestimmt. In einem kleinen Kolben wurde sie nach der von mir angegebenen Methode in Schwefelsäure und Wasser*) gelöst, mit Wasser versetzt, und schwefelsaure Kalkerde (Kalkerde 0,03 p.C. vom Alaunstein), herrührend von etwas kohlensaurer Kalkerde, die mit der Thonerde durch eine geringe Verunreinigung des Ammoniaks durch Kohlensäure gefällt war, wurde mit der Kieselsäure des Filtrums abfiltrirt, geglüht, gewogen und nach Abzug der Filtrumasche als Kalkerde in Rechnung gebracht.

Durch Kali wurde die Thonerde (*d*) in der Lösung gefällt und durch einen Ueberschuss wieder gelöst. Das Ungelöste wurde abfiltrirt und bestand nach gewöhnlicher Weise untersucht aus Kalkerde 0,28 p.C., Eisenoxyd 0,68 p.C. und Magnesia 0,28 p.C. vom Alaunstein.

Die filtrirte Flüssigkeit (*e*) von der Thonerde (*d*) wurde zur Trockniss abgedampft, der Salmiak durch Erhitzen vertrieben, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und bei

*) Dies. Journ. LXXXI, 108 ff.

überschüssig hinzugesetztem Ammoniak mit kohlensaurem Ammoniak versetzt; der gebildete kohlensaure Baryt (*f*) wurde abfiltrirt, rein ausgewaschen, durch Salzsäure zersetzt, durch Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt gefällt und dieser abfiltrirt. In dem Filtrat (*g*) war enthalten 0,39 p.C. Thonerde, 0,16 p.C. Magnesia und 0,11 p.C. Kalkerde. Die Kalkerde wurde gefällt durch oxalsaures Ammoniak und als schwefelsaure Kalkerde bestimmt.

Das Filtrat vom kohlensauren Baryt (*f*) wurde mit oxalsaurem Ammoniak versetzt; es entstand kein Niederschlag, es war also alle Kalkerde mit dem kohlensauren Baryt gefällt worden.

Die abfiltrirte Lösung (*h*) wurde eingedampft, schwach geglüht und unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst. Zur concentrirten Auflösung wurde nach der Schaffgotsch'schen Methode eine Lösung von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak hinzugesetzt und einen Tag lang stehen gelassen; die gebildete kohlensaure Ammoniakmagnesia wurde abfiltrirt, mit derselben Flüssigkeit ausgewaschen, geglüht, gewogen und als Magnesia bestimmt. Eine geringe Menge Baryt, die sich durch Auswaschen des kohlensauren Baryts im Filtrat (*h*) befand und mit der Magnesia gefällt war, wurde durch Schwefelsäure von dieser getrennt.

Das Filtrat (*i*) von der kohlensauren Ammoniakmagnesia wurde eingedampft, schwach geglüht und gewogen. Das Chlorkalium wurde als Kaliumplatinchlorid durch Platinchlorid aus einer ganz concentrirten Lösung gefällt und wenig ausgewaschen, das Filtrat zur Trockniss eingedampft, in sehr wenig Wasser gelöst und mit Alkohol versetzt. Das zurückbleibende Kaliumplatinchlorid wurde auf ein sehr kleines Filtrum gebracht, abfiltrirt und mit Alkohol ausgewaschen. Beide Mengen Kaliumplatinchlorid wurden so sorgfältig als möglich vom Filtrum getrennt, längere Zeit auf dem Wasserbade getrocknet, gewogen und daraus das Kali berechnet. Die Filter wurden verbrannt und aus dem Rückstand, welcher aus Chlorkalium und Platin bestand, gleichfalls das darin enthaltene Chlorkalium bestimmt.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft, bis zur Zerstörung des Natriumplatinchlorids geglüht und mit Wasser gekocht; das Platin wurde abfiltrirt und rein ausgewaschen, das Filtrat eingedampft, schwach geglüht und gewogen. Bei den letzten Analysen wurde das Natriumplatinchlorid mit etwas Schwefelsäure versetzt, zur Trockniss eingedampft und der Rückstand geglüht. Das schwefelsaure Natron wurde mit Wasser ausgezogen, eingedampft, bis zum Schmelzen erhitzt, gewogen und daraus das Natron bestimmt.

Obgleich die Methode, die Schwefelsäure durch Chlorbaryum zu fällen, allgemein angewendet wird, so hat man doch gewöhnlich nicht berücksichtigt, dass mit dem schwefelsauren Baryt stets geringe Mengen fremdartiger Substanzen niedergeschlagen werden, sei es durch Adhäsion wie salpetersaures Natron*), sei es, da der schwefelsaure Baryt bei heisser Fällung stets krystallinisch niederfällt, in den Krystallen eingeschlossen; ich habe daher stets den schwefelsauren Baryt wieder gelöst und untersucht, und auch stets Beimengungen gefunden. Bei der Untersuchung der Reinheit des schwefelsauren Baryts hat man als Zersetzungsmittel kohlensaures Natron angewendet; für kleine Beimengungen ist die Methode der Auflösung in Schwefelsäure vorzuziehen, weil einerseits die Thonerde in geringen Mengen in der concentrirten Schwefelsäure löslich ist, andererseits die Operation viel schneller und bequemer von statten geht, und der Zusatz einer fixen Basis dadurch vermieden wird. Bei Anwendung des kohlensauren Natrons sind die geringen Beimengungen von Kali nicht nachzuweisen. — Die Trennung der Thonerde von der Magnesia durch Ammoniak gelingt um so besser, je grösser der Ueberschuss von Salmiak in der Flüssigkeit ist; ich habe gefunden, dass man wenigstens das Zwanzigfache anwenden muss, um die Trennung einigermaassen vollständig zu bewerkstelligen; eine vollkommene Trennungsmethode ist bis jetzt nicht bekannt. Ich habe alle

*) Siehe: Ueber das Benzin von E. Mitscherlich, Schriften der Königl. Preuss. Acad. der Wissensch., am 6. Febr. 1834.

bisher bekannten Trennungsmethoden untersucht und habe die angeführte noch als die beste gefunden. Um sicher zu sein, ob nicht bei dem Vertreiben des Salmiaks Verluste durch Verflüchtigung des Chlorkaliums oder Chlornatriums mit den Salmiakdämpfen herbeigeführt werden, wurde 1,464 Grm. schwach geglühtes Chlorkalium mit dem Zwanzigfachen an Salmiak in Wasser gelöst, eingedampft und der Salmiak bei einer Temperatur nahe der Rothgluth verflüchtigt. Das zurückbleibende Chlorkalium hatte an Gewicht nichts verloren, es hatte sich also von Chlorkalium nichts verflüchtigt. Derselbe Versuch wurde mit Chlornatrium angestellt; ein Verlust an Chlornatrium war ebenfalls nicht bemerkbar. Wurde eine nicht leuchtende Flamme über die sich verflüchtigenden Dämpfe von Salmiak gehalten, so wurde dieselbe nicht einmal durch Chlornatrium oder Chlorkalium gefärbt. Wird die Thonerde heiss durch Ammoniak gefällt und eine Zeit lang gekocht, so ist der Niederschlag dichter und fein vertheilter und lässt sich leicht auswaschen. Das überschüssige Ammoniak muss so viel als möglich entfernt werden, weil durch dasselbe stets etwas Thonerde gelöst wird, selbst nach der angeführten Methode blieb noch eine sehr geringe Menge gelöst. Ein grosser Ueberschuss von Ammoniak muss beim Zusetzen vermieden werden, weil durch langes Kochen die Thonerde leicht eine so dichte, zähe Masse beim Filtriren wird, dass man sie schwer auswaschen kann. Die Thonerde noch nass mit dem Filtrum in einem Platintiegel zu erhitzen ist vortheilhaft, einerseits weil man die Thonerde nicht zu trocknen nöthig hat, und ein Spratzen, das man bei der getrockneten Thonerde schwer vermeiden kann, und das leicht Verluste veranlasst, vollständig verhindert, andererseits weil die feuchte Thonerde durch das schnelle Trocknen in kleine Stücke zerfällt und deswegen leichter löslich wird. Sie muss vor dem Gebläse längere Zeit bei Weissgluth erhalten werden, weil die gefällte Thonerde noch nach sehr langem Erhitzen bei schwacher Rothgluth über ein halbes Procent Wasser behält. Die Auflösung der Thonerde in einem Kolben ist der Auflösung in einer Schale vorzuziehen, weil bei letz-

terer Operation durch Stossen leicht Verlust entstehen kann, und weil das hinzugesetzte Wasser in derselben zu schnell entweicht und wieder ersetzt werden muss, was die Operation sehr verlangsamt.

Die Bestimmung der Kalkerde als schwefelsaure Kalkerde ist der als kohlensauren Kalkerde vorzuziehen, weil man bei letzterer nie Gewissheit hat, ob nicht reine Kalkerde mit der kohlensauren Kalkerde gemengt bleibt; auch ist in der Regel eine kleine Menge Kohle, von der Zersetzung der Oxalsäure herrührend, der kohlensauren Kalkerde beigemengt, die beim Erhitzen mit Schwefelsäure entfernt wird.

Das Kaliumplatinchlorid wurde aus einer concentrirten Lösung ohne Zusatz von Alkohol beim ersten Male abgeschieden, weil man die filtrirte Flüssigkeit ohne Zersetzung des Platinchlorids noch einmal eindampfen kann; bei der zweiten Abscheidung kann man alsdann Alkohol hinzusetzen, der durch die Unlöslichkeit des Kaliumplatinchlorids in demselben eine fast vollständige Ausscheidung des Salzes veranlasst. Da die Flüssigkeit hierbei nicht erhitzt wird, so findet keine Zersetzung des Platinchlorides durch Alkohol statt.

Durch Zusatz von Schwefelsäure zum Natriumplatinchlorid und durch Erhitzen mit derselben findet die Abscheidung des Platins viel leichter statt, als wenn man das Natriumplatinchlorid glüht oder Schwefelwasserstoffammoniak zur Lösung desselben hinzugesetzt. Man vermeidet zugleich jeden Verlust, der durch Verflüchtigung des Chlornatriums entstehen könnte, da das schwefelsaure Natron bei der Temperatur einer starken Rothgluth, bei welcher das Chlornatrium sich schon bedeutend verflüchtigt, noch ganz feuerbeständig ist.

Versuche, die ich über die Flüchtigkeit der Verbindungen des Kaliums, des Natriums, des Calciums und des Baryums angestellt habe, werden am Schlusse der Abhandlung angeführt werden.

Die Schwefelsäure musste bei der Analyse des Alaunsteines vor der Thonerde entfernt werden, weil Thonerde aus ihrer Verbindung mit Schwefelsäure und schwefel-

saurem Kali durch Ammoniak gefällt, durch Auswaschen von der Schwefelsäure und dem Kali nicht ganz befreit werden kann. Um diese Thatsache genau zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt:

20 Grm. Alaun wurden in Wasser gelöst und kochend mit Ammoniak versetzt. Die gefällte Thonerde wurde so lange heiss ausgewaschen, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr zu erkennen war, und dann in Salzsäure gelöst. Die Schwefelsäure, die sich bei der Thonerde noch befand, wurde heiss durch Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag in Schwefelsäure gelöst und durch Wasser wieder gefällt wog 0,368 Grm. Diess auf Schwefelsäure berechnet giebt 0,1262 Grm. Schwefelsäure oder 5,83 p.C. von der aus dem Alaun gefällten Thonerde. Ein anderer Versuch, bei dem nur ein Gramm Alaun angewendet war, enthielt 5 p.C. Schwefelsäure in der Thonerde. Das Kali in der Thonerde wurde nachgewiesen durch längeres starkes Glühen der Thonerde und nachheriges Ausziehen derselben mit Wasser; es konnte auf diese Weise nicht dem Gewichte nach bestimmt werden, weil ein vollständiges Ausziehen nicht möglich war, da das Kali grossentheils von der Thonerde eingeschlossen wurde. Das schwefelsaure Kali wird bei Weissglühhitze durch die Thonerde so zersetzt, dass Schwefelsäure fortgeht und Thonerde sich als stärkere Säure bei der Weissglühhitze mit dem Kali zu in Wasser löslichem Thonerdekali verbindet. Aus folgendem Versuch geht diese Eigenschaft der Thonerde noch deutlicher hervor. 10 Grm. reiner Kalialaun wurde, nachdem das Wasser und ein Theil der Schwefelsäure entfernt war, während 18 Minuten einer Temperatur der Weissgluth ausgesetzt. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen, bis das Waschwasser keinen Flecken mehr beim Verdampfen zurückliess. Die ausgewaschene alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde titrirt; durch das Titriren mit verdünnter Salzsäure ergab sich 0,0442 Grm. nicht an Säuren gebundenes Kali. Thonerde hatte sich beim Titriren ausgeschieden; diese wurde wieder durch Zusatz von Salzsäure gelöst, durch Ammoniak gefällt und bestimmt; sie wog 0,018 Grm. Die durch Wasser ausgezogene Thon-

erdeverbindung entspricht ungefähr der Formel $\dot{K}_3\ddot{A}l$; sie würde vollständig der Formel entsprechen, wenn statt 0,018 Grm. 0,016 Grm. Thonerde gefunden wäre. Es verhält sich der schwefelsaure Baryt der Thonerde gegenüber ganz ebenso wie das schwefelsaure Kali, und es wird ebenfalls durch Wasser eine Verbindung von Thonerdebaryt aus dem geglühten Gemenge aufgelöst.

Auf andere Weise wurde das Kali noch durch Bildung von Alaunstein nachgewiesen. Befindet sich nämlich nur eine Spur von Kali, Ammoniak oder Natron in einer Auflösung von Thonerde in Schwefelsäure, — die Lösung darf aber nicht zu sauer sein, — und erhitzt man die in ein Glasrohr eingeschlossene Lösung bis 230°, so scheidet sich Alaunstein in mikroskopischen Krystallen aus, die aus Rhomboëdern bestehen, welche dem Würfel sehr ähnlich sind. In dem so gebildeten Alaunstein weist man nun mit Leichtigkeit Kali, Natron oder Ammoniak nach. Auf die Darstellung des Alaunsteines werde ich noch weitläufig zurückkommen.

Zur Prüfung der Methode der Fällung der Thonerde aus ihrer salzsauren Lösung wurde etwas Kali enthaltende gefällte Thonerde in Salzsäure gelöst, heiss mit Ammoniak gefällt und rein ausgewaschen, bis weder das Waschwasser beim Abdampfen einen Fleck hinterliess, noch in demselben durch schwefelsaures Silberoxyd Chlor zu erkennen war. Die Thonerde wurde dann in Schwefelsäure gelöst und zur Lösung schwefelsaures Silberoxyd gesetzt. Es entstand ein Niederschlag, der aus 0,0033 Grm. Chlorsilber bestand. Das Chlorsilber auf Chlor berechnet giebt 0,0008 Grm. Chlor oder 0,04 p.C. von der Thonerde, eine Beimengung, die vernachlässigt werden kann. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass man zur vollständigen Trennung der Thonerde von Kali und Schwefelsäure letztere vorher entfernen muss.

Da es oft nothwendig ist, aus einer schwefelsauren Lösung Thonerde von Kali und Schwefelsäure zu trennen, so sind zu dem Ende folgende Versuche angestellt.

Thonerde von 2 Grm. Alaun wurde kalt mit kohlen*saurem* Ammoniak gefällt und ausgewaschen, bis keine

Schwefelsäure im Waschwasser mehr zu erkennen war und kein Fleck beim Abdampfen desselben zurückgelassen wurde; in der Thonerde befand sich noch 3,3 p.C. Schwefelsäure.

Um auch die kleinste Spur einer Lösung im Filtrat nachzuweisen lässt man einen Tropfen vom Waschwasser in einen glühenden Platinlöffel oder Platintiegel fallen. Der Tropfen wird immer kleiner, bis er in einem Punkt die Verunreinigung zurücklässt.

Thonerde von 20 Grm. Kalialaun heiss mit kohlensaurem Ammoniak gefällt behielt noch 7,34 p.C. Schwefelsäure zurück. Kali wurde durch die Bildung von Alaunstein nachgewiesen. Die so gefällte Thonerde lässt sich nicht so leicht auswaschen wie die kalt gefällte und ist bei weitem schwerer in Salzsäure löslich. Beim Auswaschen mit kaltem Wasser hat man noch den grossen Vortheil, die bekannten Auswaschflaschen anwenden zu können.

Eine vollständige Trennung der Thonerde vom Kali und der Schwefelsäure erreichte ich nur, wenn ich kalt die schwefelsaure Thonerde mit kohlensaurem Ammoniak fällte, sie vollständig rein auswusch, die gefällte Thonerde in Salzsäure löste und wieder kalt mit kohlensaurem Ammoniak fällte. In dieser Thonerde konnte ich weder Kali oder Ammoniak durch Bildung von Alaunstein, noch Schwefelsäure durch Chlorbaryum erkennen. In der Flüssigkeit von der zweiten Fällung befand sich 3,41 p.C. Schwefelsäure und 1,4 p.C. Kali, bei einem anderen Versuch nur 0,13 p.C. Kali.

Wenn ich die Thonerde heiss durch Ammoniak bei grossem Ueberschuss von Salmiak und nachher durch kohlensaures Ammoniak fällte, oder umgekehrt die Fällungen ausführte, erreichte ich keine vollkommene Trennung.

Ob die Schwefelsäure, die nicht an Kali gebunden ist, an Ammoniak oder Thonerde gebunden war, ist nicht untersucht worden.

Es kommt die Trennung der Thonerde und des Kalis aus den schwefelsauren Verbindungen bei den kieselsauren

Salzen zur Anwendung, da man diese nach der Zerlegung durch Flusssäure in schwefelsaure Verbindungen verwandeln muss. Ich glaubte desshalb diese Untersuchungen mit Sorgfalt anstellen zu müssen.

2.
Analysen des Alaunsteines.

Die künstlichen Alaunsteine, deren Darstellung später angeführt werden wird, und der Alaunstein von Tolfa ist durch Salzsäure aufgeschlossen; der Alaunstein von Muzsai in Ungarn ist bei der Kalibestimmung durch Schwefelsäure und Wasser*), bei der Schwefelsäurebestimmung durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron zerlegt.

Alaunstein von Tolfa.

$\ddot{Al}$	36,83
$\ddot{S}$	38,63
$\dot{Ca}$	0,70
$\dot{Ba}$	0,29
$\dot{K}$	8,99
$\dot{Na}$	1,84
	87,28
$\dot{H}$	12,72
	100,00

Alaunstein von Muzsai.

$\ddot{Al}$	28,82	31,32
$\ddot{S}$	27,10	—
$\dot{Ca}$	0,00	0,39
$\dot{Ba}$	0,13	0,00
$\dot{K}$	—	8,13
$\ddot{Si}$	28,10	19,24

Nach Abzug der Kieselsäure berechnet:

$\ddot{Al}$	29,53	38,77
$\ddot{S}$	36,93	—
$\dot{Ca}$	0,00	0,49
$\dot{Ba}$	0,19	—
$\dot{K}$	—	10,67

Aus diesen beiden Untersuchungen ist die Zusammensetzung des Alaunsteines von Muzsai:

$\ddot{Al}$	39,15
$\ddot{S}$	36,93
$\dot{Ca}$	0,49
$\dot{Ba}$	0,19
$\dot{K}$	10,67
	87,43
$\dot{H}$	12,57
	100,00

*) S. Beiträge zur analytischen Chemie vom Verf. a. a. O.

3.
Die Wasserbestimmung des Alaunsteines.

Bei den angeführten Analysen ist das Wasser durch den Verlust, bei einem besonderen Versuche beim Alaunstein von Tolfa durch Erhitzen bestimmt worden. Es wurde bei diesem Versuche zugleich die Temperatur, bei der das Wasser fortging, beobachtet, um einen Anhaltepunkt für die rationelle Zusammensetzung des Alaunsteines zu erhalten; ob er nämlich, da 4 Atome Schwefelsäure, 3 Atome Thonerde, 1 Atom Kali und 6 Atome Wasser im Alaunstein enthalten sind, besteht aus 1 Atom schwefelsaurem Kali, 1 Atom neutraler schwefelsaurer Thonerde und 2 Atomen Thonerdehydrat ($\dot{K}\ddot{S} + \ddot{Al}\ddot{S}_3 + 2\ddot{Al}\dot{H}_3$) oder aus 1 Atom schwefelsaurem Kali, 3 Atomen basisch-schwefelsaurer Thonerde und 6 At. Wasser ($\dot{K}\ddot{S} + 3\ddot{Al}\ddot{S} + 6\dot{H}$), also ob entweder das Wasser im Alaunstein als Krystallisationswasser oder als Hydratwasser der Thonerde anzusehen ist.

18,7125 Grm. fein zerriebener krystallinischer Alaunstein wurden durch einen trocknen Luftstrom in einem Walzapparat von der bekannten Form bei 100° während einer Stunde getrocknet; der Verlust betrug 0,012 Grm. oder 0,065 p.C.; ein anderer Versuch nach dreistündigem Trocknen ergab nur 0,034 p.C. Verlust; es gingen ungleiche Mengen Wasser fort, die also nur hygroskopisch im Alaunstein enthalten sind. Der Apparat wurde nach dem Trocknen in ein Metallbad gestellt, dessen Temperatur durch das Thermometer im Walzapparat und bei höherer Temperatur durch erhitzten Schwefel bestimmt wurde. Vor dem Walzapparat befand sich ein Chlorcalciumrohr, hinter demselben eine gewogene Glaskugel mit einem gewogenen Chlorcalciumapparat und an diesem wieder ein Aspirator, der die Luft durch alle diese Apparate hindurchsog. Durch einen Hahn wurde der Luftstrom regulirt. Der Walzapparat wurde im Metallbade langsam erhitzt und bei derselben Temperatur so lange erhalten, bis kein Wasser mehr fortging.

Bei 350° schied sich Wasser ab, 0,031 p.C., bei Steigerung der Temperatur bis zum kochenden Schwefel nur Spuren; eine höhere Temperatur als die des kochenden Schwefels konnte im Metallbade nicht erlangt werden. Der Walzapparat wurde über freiem Feuer weiter erhitzt. Bei einer Temperatur nahe der schwachen Rothglühhitze entwickelte sich viel Wasser zugleich mit schwefliger Säure. Der Alaunstein wurde bei dieser Temperatur erhalten, bis jede Wasserentwickelung aufgehört hatte. Die Zunahme der Glaskugel und des Chlorcalciumrohres von 100° bis zur schwachen Rothgluth betrug im Ganzen 12,885 p.C. von dem angewandten Alaunstein; in der Glaskugel befand sich noch 0,210 p.C. Schwefelsäure; es sind demnach nach dieser Bestimmung 12,675 p.C. Wasser im Alaunstein von Tolfa enthalten, nach der Analyse, bei der das Wasser durch den Verlust bestimmt war, 12,72 p.C., nach der angeführten Formel berechnet 12,95 p.C.

Man kann die Wasserbestimmung zu einer vollständigen Analyse erweitern. Man erhitzt einen gewogenen Theil von diesem so erhaltenen, zersetzten Alaunstein, dessen Verlust an Wasser und Schwefelsäure man durch den Verlust des Walzapparates kennt, und dessen ursprüngliches Gewicht sich daraus sehr leicht berechnen lässt, vor dem Gebläse so stark, bis man keinen bedeutenden Verlust mehr wahrnehmen kann. Man kocht dann die so geglühte Masse mit Wasser, filtrirt sie ab und wäscht sie rein aus. Das auf dem Filtrum Zurückbleibende wird wieder vor dem Gebläse geglüht und dann gewogen; es ist fast reine Thonerde. Die filtrirte Flüssigkeit wird eingedampft, schwach geglüht und gewogen; der Rückstand ist schwefelsaures Kali. Um die Thonerde auf ihre Reinheit zu untersuchen, schliesst man sie mit Salzsäure in ein Glasrohr ein und setzt dieses während zwei Stunden einer Temperatur von ungefähr 210° aus. Die so gelöste Thonerde wird durch Filtration von den Beimengungen des Alaunsteines, wie schwefelsaurer Baryt, Kieselsäure u. s. w. getrennt und dann durch Ammoniak gefällt. Im Filtrat von dieser gefällten Thonerde befand sich sehr *wenig*, 0,16 p.C. von der Thonerde, schwefelsaures Kali.

Die Methode des Auflösens der Thonerde durch Schwefelsäure und Wasser ist bei dieser Thonerde nicht anwendbar, weil sie sich in einer dem Korund ähnlichen schwerlöslichen Modification befindet; nur nach sehr langer Behandlung löst sie sich durch Schwefelsäure und Wasser.

Das schwefelsaure Kali auf seine Reinheit untersucht gab eine Spur 0,03 p.C. Thonerde und enthielt eine sehr geringe Menge von an Schwefelsäure nicht gebundenem Kali. Die Schwefelsäure wurde bei diesen Analysen durch den Verlust bestimmt.

Das Resultat von zwei solchen Analysen ist folgendes:

$\dot{K}$ 9,88, $\ddot{S}$ 36,01, $\ddot{Al}$ 37,41, $\dot{H}$ 12,62,

$\dot{K}\ddot{S}$ 19,40, $\ddot{S}$ 27,06, $\ddot{Al}$ 36,97, $\dot{H}$ 12,62,

während nach der Formel enthalten ist:

$\dot{K}\ddot{S}$ 20,98, $\ddot{S}$ 28,90, $\ddot{Al}$ 37,17, $\dot{H}$ 12,95.

Der Ueberschuss an Kali und die aufgelöste Thonerde beim schwefelsauren Kali rührt, wie angeführt, von der Zersetzung des schwefelsauren Kalis durch Thonerde bei hoher Temperatur her.

Ist das Wasser aus dem Alaunstein durch Erhitzen entfernt, so ist derselbe zersetzt und zwar entsprechend dem ausgetriebenen Wasser; der zersetzte Alaunstein bildet ein Gemenge von wasserfreiem Alaun ($\dot{K}\ddot{S}+\ddot{Al}\ddot{S}_3$) und Thonerde; erstere Verbindung nimmt Wasser auf, bildet Alaun und löst von der ausgeschiedenen Thonerde einen geringen Theil auf; der Alaun enthält daher etwas basisch-schwefelsaure Thonerde, die man durch Auskrystallisiren des Alauns grossentheils von demselben trennen kann. Nach einem Versuch beträgt die so ausgeschiedene basisch-schwefelsaure Thonerde 0,52 p.C. vom Alaunstein. Der Alaun kann vollständig durch Wasser ausgewaschen werden. Es ist nicht möglich, alles Wasser aus dem Alaunstein auszutreiben, ohne dass nicht zugleich etwas Schwefelsäure fortgeht; es ist demnach nicht möglich, den Alaunstein vollständig in Alaun und Thonerde zu verwandeln.

4.
Verhalten der Thonerde zum Wasser.

a) Wasserbestimmung des gefällten Thonerdehydrates.

Thonerdehydrat, gefällt durch Ammoniak aus der Doppelverbindung des Chlornatriums mit dem Chloraluminium wurde so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser weder eine alkalische Reaction zeigte, noch einen Fleck beim Verdampfen zurückliess; dann wurde das Hydrat zwölf Stunden bei 60° erhalten, zerrieben und auf dem Wasserbade eine halbe Stunde getrocknet.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes des Thonerdehydrates wandte ich dieselben Apparate an wie beim Alaunstein. Von 130° an entwickelte sich fortwährend Wasser; bei ungefähr 150° und 280° war eine stärkere Entwickelung bemerkbar. Wenige Grade über 280° betrug der Wasserverlust 0,220 p.C. weniger als zwei Atome Wasser ausmachen. Der Rest des Wassers ging allmählich bei höherer Temperatur fort; von schwacher bis zur stärkeren Rothgluth gingen noch 1,185 p.C. Wasser fort. Der Gesammtbetrag des Wassers war bei dieser Bestimmung nicht ganz 3 Atome. Eine andere Bestimmung, die ich anstellte, um ein genaueres Resultat zu erzielen, und die bei der aus schwefelsaurer Lösung gefällten Thonerde angewandt war, gab 35,56 p.C. Wasser; 3 Atome würden nach der Berechnung 34,46 p.C. geben.

b) Wasserbestimmung des Gibbsits und des Diaspors.

Rein ausgesuchter Gibbsit von Villarivora in Brasilien wurde fein zerstossen und in denselben Apparaten wie bei den früheren Wasserbestimmungen erhitzt. Er verlor bei 230° eine Spur Wasser, von 288 bis 310° 2,26 p.C. mehr als zwei Atome betragen, während der Rest des Wassers allmählich bei höherer Temperatur fortging, die bis zur Weissgluth gesteigert werden musste, um alles Wasser zu entfernen. Es enthält der Gibbsit ebenfalls auf 1 Atom Thonerde 3 Atome Wasser, nach der Untersuchung 35,12 p.C., nach der Berechnung 34,46 p.C.

Der Diaspor verliert kein Wasser unter der Temperatur des kochenden Schwefels, erst bei Rothgluth entweicht das Wasser; mehr als ein halbes Procent geht noch bei der Weissgluth fort. Es enthält der Diaspor 1 Atom Wasser auf 1 Atom Thonerde, nach der Untersuchung 15,11, nach der Berechnung 14,91 p.C. Wasser.

Der Gibbsit ist löslich in Salzsäure, leicht löslich in Schwefelsäure und Wasser.

c) *Darstellung mehrerer Thonerdehydrate.*

Thonerde, die nicht höher als bis zur schwachen Rothgluth erhitzt ist, hat die Eigenschaft, wieder unter starker Wärmeentwickelung Wasser aufzunehmen. Der Wassergehalt des so dargestellten Thonerdehydrates war sehr verschieden, je nachdem die gefällte Thonerde oder der Gibbsit mehr oder weniger stark erhitzt war.

Thonerde, die von bis zur Temperatur des kochenden Schwefels erhitztem Gibbsit herrührte, und die auf 100 Th. 7,30 Th. Wasser enthielt, wurde gleich nach dem Erhitzen mit Wasser versetzt und 24 Stunden damit in Berührung gelassen. Bei Zusatz von wenig Wasser fand bei diesem Versuche eine Temperaturerhöhung von ungefähr 40° statt. Nachdem das Pulver lange auf dem Wasserbade getrocknet war, waren noch auf 100 Th. Thonerde 5,32 Th. Wasser hinzugekommen; es enthielt demnach diese Verbindung auf 100 Th. Thonerde 12,62 Th. Wasser.

Thonerde, die durch längeres Erhitzen bei Rothgluth aus dem Gibbsit gewonnen war, und die noch auf 100 Th. Thonerde 2,77 Th. Wasser enthielt, nahm noch 2,83 Th. Wasser auf; sie war also im Ganzen mit 5,60 Th. Wasser verbunden. Die Temperaturerhöhung war nur gering.

Gefällte Thonerde, bis zu einer Temperatur nahe der schwachen Rothgluth erhitzt, enthielt noch auf 100 Th. Thonerde 5,83 Th. Wasser, und nahm bei Zusatz von Wasser 16,65 Th. auf. Bei zwei anderen Versuchen, bei denen auf 100 Th. Thonerde 2,56 und 2,19 Th. Wasser

kamen, wurde noch aufgenommen 14,45 und 7,76 Th. Wasser. Thonerde, die der Weissgluthhitze ausgesetzt ist, nimmt keine Spur Wasser auf.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass ein bestimmtes Hydrat bei der Aufnahme des Wassers nicht entsteht. Es werden die so entstandenen Verbindungen ein Gemenge der Hydrate mit Thonerde sein.

Gefällte Thonerde mit Wasser in ein Glasrohr eingeschlossen, bis 305° erhitzt, zerrieben und nochmals getrocknet enthielt 17,99 p.C. Wasser. Nach einem anderen Versuch, bei dem das Thonerdehydrat nur bis 260° erhitzt war, 17,78 p.C.; nach einem dritten, bei dem das Thonerdehydrat bis 290° erhitzt war, 17,97 p.C.

Gibbsit mit Wasser eingeschlossen, bis 300° erhitzt, enthielt 16,20 p.C. Wasser.

Gefällte Thonerde bis zur Rothgluth erhitzt, mit Wasser eingeschlossen, bis 240° erhitzt, enthielt 16,15 p.C. Wasser.

Der Wassergehalt dieser Hydrate beträgt nahezu ein Atom, denn nach der Berechnung würde diess betragen 14,91 p.C. Ob der geringe Wasserüberschuss, der sich bei diesen Versuchen gezeigt hat, in der hygroskopischen Eigenschaft des Thonerdehydrates liegt, wage ich nicht zu entscheiden.

5.

Rationelle Zusammensetzung des Alaunsteines.

Aus den angeführten Untersuchungen folgt, dass der Alaunstein besteht aus 1 Atom schwefelsaurem Kali, aus 1 Atom neutraler schwefelsaurer Thonerde und aus 2 At. Thonerdehydrat, $(\dot{K}\ddot{S} + \ddot{Al}\ddot{S}_3 + 2\ddot{Al}\dot{H}_3)$; denn man kann nicht annehmen, dass Krystallisationswasser so fest gehalten wird, dass kein Atom desselben unter der Temperatur des kochenden Schwefels fortgeht, da sonst, wenn auch das Krystallisationswasser sehr fest gehalten wird, stets ein oder mehrere Atome bei einer Temperatur unter kochendem Schwefel frei werden. Bei Annahme eines Thon-

erdehydrates im Alaunstein ist das Entweichen des Wassers bei hoher Temperatur sehr erklärlich, da der Gibbsit, wie ich angeführt habe, sein Wasser erst bei der Temperatur nahe dem kochenden Schwefel verliert. Ferner bleibt bei Annahme des Wassers als Krystallisationswasser unerklärlich, dass sich bei dem Erhitzen des Alaunsteines Thonerde und wasserfreier Alaun ausscheidet, und nicht, wie man vermuthen müsste, basisch-schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Kali, während bei Annahme des Thonerdehydrates die Abscheidung der Thonerde und des wasserfreien Alaunes im Verhältniss mit dem Fortgang des Wassers erfolgen muss, was wie angeführt der Fall ist.

In der Eigenschaft, dass die Verbindungen fester werden, wenn sie sich mit einem anderen Körper vereinigen, gleicht das Thonerdehydrat in dem Alaunstein allen anderen chemischen Verbindungen. Es hat das Thonerdehydrat im Alaunstein eine höhere Temperatur zu seiner Zersetzung nöthig, als das künstliche und als das in der Natur vorkommende Thonerdehydrat (Gibbsit). Keine Spur Wasser wird ausgeschieden, wenn man den Alaunstein mit Wasser einschliesst und bis 300° erhitzt, während der Gibbsit und die gefällte Thonerde bei demselben Verfahren 2 Atome ihres Wassers verlieren. Der Alaunstein ist in Salzsäure unlöslich, während die Thonerdehydrate sich darin lösen.

Aus den angeführten Gründen folgt also, dass der Alaunstein aus 1 Atom schwefelsaurem Kali, 1 Atom neutraler schwefelsaurer Thonerde und 2 At. Thonerdehydrat ($\dot{K}\ddot{S} + \ddot{Al}\ddot{S}_3 + 2\ddot{Al}\dot{H}_3$) und nicht wie bisher angenommen aus 1 Atom schwefelsaurem Kali, 3 Atomen basisch-schwefelsaurer Thonerde und 6 Atomen Krystallwasser besteht ($\dot{K}\ddot{S} + 3\ddot{Al}\ddot{S} + 6\dot{H}$).

6.
Darstellung des künstlichen Alaunsteines.

Schliesst man 3 Grm. schwefelsaure Thonerde und 1 Grm. Kalialaun mit 10 C.C. Wasser in ein Glasrohr ein

und erhitzt es bis 230°, so entsteht eine Verbindung, die unter dem Mikroskop untersucht aus Rhomboëdern mit Kantenwinkeln von 91½ und 88½° besteht. Diese Verbindung ist nach der Analyse, die nach der früher angegebenen Methode ausgeführt ist, und nach den chemischen und physikalischen Eigenschaften der in der Natur vorkommende Alaunstein.

Die Krystalle bilden sich um so besser aus, je mehr schwefelsaure Thonerde und je weniger schwefelsaures Kali in der Lösung enthalten ist. Wenn die Lösungen sehr concentrirt sind, scheidet sich kein Alaunstein aus. Die am besten ausgebildeten Krystalle erhält man, wenn man nicht ganz rein ausgewaschene, durch Kali aus Kalialaun gefällte Thonerde in Schwefelsäure auflöst, mit vielem Wasser versetzt, in ein Rohr von Kaliglas einschliesst und sie während mehrerer Stunden bei 230° erhält Es scheiden sich die Krystalle langsam aus, indem das Kali, das auf die Alaunsteinbildung verwandt ist, durch die Zersetzung des Glases immer wieder hinzukommt. Bei 210° findet keine oder eine unmerkliche Zersetzung des Glases statt, während bei 230° schon das Glas langsam zersetzt wird.

Um einen vollständig reinen Kalithonerdealaunstein darzustellen, und um Versuche über die Darstellung von Alaunsteinen zu machen, die statt Kali andere Basen enthalten, musste ich mir vollkommen reine Thonerde verschaffen. Die reine Thonerde, erhalten durch die erwähnte doppelte Fällung durch kohlensaures Ammoniak, konnte nicht angewendet werden, weil die Versuche darüber später angestellt wurden; Thonerde, erhalten durch Fällungsmittel, behielt auch nach dem Auswaschen während mehrerer Tage stets noch Spuren von Fällungsmittel; Thonerde, erhalten durch Glühen von Ammoniakalaun und Auswaschen während mehrerer Tage enthielt noch 2,21 p.C. durch die Bildung von Alaunstein nachgewiesenes Kali.

Aluminit aus Halle ($\ddot{A}l\ddot{S} + 9\dot{H}$) in Schwefelsäure gelöst, mit Wasser eingeschlossen und erhitzt, bildete nur wenig Ammoniakalaunstein. Er wurde desshalb in Salz-

säure gelöst, das Unlösliche durch Filtriren entfernt, die Lösung eingedampft und einer starken Weissgluth vor dem Gebläse ausgesetzt. Die so erhaltene reine Thonerde wurde in Schwefelsäure und Wasser gelöst, die überschüssige Schwefelsäure durch Fällen der schwefelsauren Thonerde durch Alkohol entfernt, der Alkohol durch Eindampfen verflüchtigt und die so dargestellte in Wasser gelöste, schwefelsaure Thonerde zu folgenden Versuchen angewendet.

Schwefelsaures Natron und schwefelsaures Ammoniak, jedes für sich, mit Wasser und einem grossen Ueberschuss von schwefelsaurer Thonerde in ein Glasrohr eingeschlossen und bis 190° erhitzt gab Ammoniak- und Natron-Thonerde-Alaunstein. Die Krystalle, unter dem Mikroskop untersucht, waren dieselben wie die des Kali-Thonerde-Alaunsteines. Mit schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Eisenoxydul, schwefelsaurem Manganoxydul, schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurer Kalkerde wurden vielfache Versuche zur Bildung von Alaunstein angestellt, die aber alle resultatlos blieben.

Da Thonerde und Eisenoxyd grosse Aehnlichkeit haben, und dieselbe Form in ihren Verbindungen zeigen, so wurde schwefelsaures Eisenoxyd im Ueberschuss mit schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak eingeschlossen; es entstanden unter denselben Umständen noch besser ausgebildete Krystalle von derselben Form wie die der Thonerde-Alaunsteine.

Der Kali-Eisenoxyd-Alaunstein wurde auf ähnliche Weise wie die Thonerde-Alaunsteine analysirt, und nach denselben Atomenverhältnissen zusammengesetzt gefunden, wie der Kali-Thonerde-Alaunstein. Er verhält sich etwas anders zur Salzsäure und zum Wasser. Bei der Temperatur der Kochhitze löst er sich in Salzsäure auf und wird von 230° an vom Wasser zersetzt, indem Eisenoxyd sich ausscheidet und schwefelsaures Kali mit der Schwefelsäure in der Lösung bleibt. Bei einem Versuche bei dem nahe 1 Grm. Kali-Eisenoxyd-Alaunstein mit 20 C.C. Wasser bis 270° erhitzt war, blieb 27,5 p.C. unzersetzt. Das Unzer-

setzte wurde bestimmt, indem der Rückstand des Alaunsteines rein ausgewaschen, getrocknet, weiss geglüht und dann wieder rein ausgewaschen wurde. Aus der Menge des schwefelsauren Kalis, das beim zweiten Auswaschen erhalten wurde, wurde der dazu gehörige Alaunstein berechnet. Das Eisenoxyd war vollständig rein und hatte sich dendritenartig aus den Krystallen des Alaunsteines ausgeschieden; bei manchen war die Form der angewandten Alaunsteinkrystalle noch erhalten, die von Eisenoxyd angefüllt waren (Pseudomorphosen des Alaunsteines). Das Eisenoxyd hatte ein krystallinisches Aussehen, der Kleinheit der Krystalle wegen liess sich jedoch selbst bei starker Vergrösserung nichts genauer erkennen. Bei auffallendem Lichte sah es roth, bei durchgehendem blau aus.

7.
Löwigit.

In der Tolfa und in Ungarn kommt neben dem Alaunstein auch noch ein anderes Mineral vor, das auch in der Steinkohle bei Tabrze in Oberschlesien gefunden wird; dieses Mineral hat eine dem Alaunstein sehr ähnliche Zusammensetzung und besteht ebenso wie der Alaunstein aus 1 Atom Kali, 4 Atomen Schwefelsäure und 3 Atomen Thonerde, enthält aber statt 6 Atome 9 Atome Wasser. Das physikalische und chemische Verhalten dieses Minerals ist, wie ich gleich anführen werde, ganz verschieden von dem des Alaunsteines; ich würde desshalb vorschlagen, dieses Mineral nach Löwig*), welcher zuerst seine Zusammensetzung sicher ermittelt hat, Löwigit zu nennen.

Die Löwigite habe ich auf dieselbe Weise aufgeschlossen und analysirt, wie die Alaunsteine.

---

*) S. Zeitschr. d. deutschen geol. Gesellsch. Bd. 8, p. 247.

	Löwigit von Tabrze			Löwigit von Tolfa.			Löwigit nach der Formel berechnet.
	nach Löwig.	nach meiner Analyse.					
$\dot{K}$	10,10	9,30		7,17		9,63	10,66
		$\dot{Na}$	0,39				
$\ddot{Al}$	33,37	34,95		26,29		36,01	34,84
		$\ddot{F}$	0,68				
$\ddot{S}$	34,84	34,81		27,63	Berechnet.	37,86	36,18
$\dot{H}$	18,32	17,88		12,04		16,50	18,32
Kieselsäure		$\dot{Mg}$	0,55	3,21			
u. organ.		$\dot{Ba}$	0,44	—			
Subst.	3,37	$\dot{Ca}$	0,28	0,07			
		$\dot{Si}$	0,26	—			
		Organ. Subst.	0,47	Kiesels. Verb.	23,59		
	100,00	100,00		100,00		100,00	100,00

Der Wassergehalt der Löwigite wurde nicht durch besondere Versuche bestimmt. Magnesia, Kalkerde und Baryt sind Beimengungen, während Natron und Eisenoxyd zu dem Löwigit gehören, weil erstere nach den später angeführten Versuchen keine künstlichen Löwigite bilden, was bei letzteren der Fall ist. Die Aufschlussmethode durch Salzsäure ist durch die vollständige Trennung des Löwigites von den beigemengten kieselsauren Verbindungen von Bedeutung, weil ohne diese Aufschlussmethode die Zusammensetzung des Löwigites bei starken Beimengungen sich nicht hätte so genau bestimmen lassen. Der kleine Ueberschuss von Schwefelsäure und Thonerde im Löwigit von Tolfa wird durch eine kleine Beimengung von basisch-schwefelsaurer Thonerde herrühren.

Während der Alaunstein stets krystallinisch vorkommt, habe ich den Löwigit weder künstlich krystallinisch darstellen können, noch in der Natur krystallisirt gefunden. Der natürliche ist eine feste amorphe Masse, der künstliche ein schweres Pulver; er ist etwas löslich in Salzsäure, während der Alaunstein in dieser vollständig unlöslich ist, löst sich ferner in Salzsäure und Wasser, und im

Glasrohr mit Salzsäure eingeschlossen viel leichter wie der Alaunstein.

Der Löwigit verliert eine halbe Stunde bei der Temperatur des kochenden Schwefels erhalten 2,18 p.C. Wasser, was fast genau einem Atom entspricht. Der Rückstand mit Wasser ausgezogen gab 0,49 p.C. schwefelsaures Kali und eine Spur Thonerde; wenig über kochendem Schwefel erhitzt verliert er 5,67 p.C. Wasser und Schwefelsäure; beim Auswaschen wurde erhalten 3,53 p.C. schwefelsaures Kali und 0,1 p.C. Thonerde. Vom Rückstand wurde beim Kochen mit Salzsäure ein Theil aufgelöst. Darin befand sich:

$\ddot{S}$	4,84	p.C.
$\ddot{Al}$	11,86	„
$\dot{K}$	0,80	„

Der Rückstand war etwas stärker erhitzt als beim ersten Male und wieder mit Wasser ausgezogen; er verlor 25,54 p.C. Wasser und Schwefelsäure. Das Ausgewaschene enthielt in Procenten vom Rückstand berechnet:

$\ddot{S}$	9,25	p.C.
$\dot{K}$	7,88	„
$\ddot{Al}$	1,67	„

Das Ungelöste mit Salzsäure gekocht löste sich nicht vollständig. Der Rest betrug geglüht:

4,25 p.C.

In der Auflösung war enthalten:

$\ddot{S}$	19,81	p.C.
$\ddot{Al}$	33,19	„
$\dot{K}$	2,37	„

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der Löwigit bei viel niedrigerer Temperatur sein Wasser und auch seine Schwefelsäure verliert als der Alaunstein; dass ferner der Löwigit durch das Erhitzen im Verhältniss mit dem Fortgang des Wassers zerstört wird, aber nicht entsprechend mit dem Verluste wie der Alaunstein, da Schwefelsäure mit dem Wasser fortgeht. Untersucht man das durch Erhitzen Zersetzte vom Löwigit, so entspricht dieses

bei beiden Versuchen der Zusammensetzung desselben. Während der Alaunstein durch Erhitzen zerfällt in Alaun, der durch Wasser ausgezogen werden kann, und in Thonerde, so zerfällt der Löwigit in schwefelsaures Kali, das durch Wasser ausgezogen werden kann, und in basisch-schwefelsaure Thonerde. Aus diesen Gründen kann der Löwigit nicht eine Verbindung von wasserfreiem Alaun mit Thonerdehydrat wie der Alaunstein sein, sondern muss als eine Verbindung von schwefelsaurem Kali mit basisch-schwefelsaurer Thonerde und chemisch gebundenem Wasser mit der Formel $\dot{K}\ddot{S} + 3\ddot{A}l\ddot{S} + 9\dot{H}$ angesehen werden.

8.
Darstellung des Löwigites.

Schliesst man schwefelsaures Kali mit Aluminit und Wasser, oder Alaun mit Wasser, oder schwefelsaures Kali im Ueberschuss mit schwefelsaurer Thonerde in ein Glasrohr ein und erhitzt dasselbe bis 200°, so erhält man ein unkrystallinisches Pulver, das dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung hat, wie der in der Natur vorkommende Löwigit. Ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure ist bei der Bildung desselben nicht nachtheilig. Der durch Erhitzen von Alaun dargestellte Löwigit ist analysirt. Ohne Zweifel werden Löwigite sich darstellen lassen, die den verschiedenen Alaunsteinen entsprechen; ich habe von diesen nur noch den Ammoniak-Thonerde-Löwigit und ausserdem noch einen Kali-Chromoxyd-Löwigit dargestellt, bei der Darstellung des letzteren aus Chromoxyd-Alaun musste zu dem Alaun noch etwas Kali hinzugesetzt werden. Versuche mit anderen Basen als mit Kali, Natron oder Ammoniak Löwigite darzustellen, blieben resultatlos.

Um die procentische Gewinnung des Löwigites aus dem Alaun, und um die zur Bildung desselben nöthige Temperatur zu ermitteln wurden 5 Grm. Kali-Alaun mit 20 C.C. Wasser in ein Glasrohr eingeschlossen. In einer halben Stunde von 170—230° erhitzt gaben sie 1,4105 Grm. Löwigit; bei 170° fing die Bildung desselben an. Ein Theil

des Löwigites ist durch die Schwefelsäure in Lösung erhalten, denn es hätten sich, wenn alle Thonerde zur Bildung des Löwigites verwandt wäre, 1,553 Grm. Löwigit oder 31,60 p.C. vom Alaun ausscheiden müssen, während sich nur 28,21 p.C. ausgeschieden haben; 3,39 p.C. Löwigit sind also durch die Schwefelsäure, die bei der Bildung desselben sich ausschied, in Lösung erhalten.

Selensaure wie chromsaure Alaunsteine und Löwigite habe ich nicht versucht darzustellen; bei ersterer Säure ist die Bildung derselben sehr wahrscheinlich, da sie Alaune bildet, bei letzterer, da man keine chromsauren Alaune kennt, nicht zu erwarten.

9.

Folgerungen aus diesen Beobachtungen auf die Bildung des Alaunsteines und des Löwigites in der Natur.

In den Abhandlungen über den Alaunstein ist derselbe bald Alunit, bald Aluminit, bald Alumnit, bald Alaunfels, bald Alaunstein benannt worden. Ich habe in dieser Abhandlung die krystallinische Verbindung, die in der Tolfa fast rein vorkommt, und die analog zusammengesetzten Verbindungen, die aus $\dot{K}(\dot{Na}, \dot{N}H_3\dot{H})\ddot{S} + \ddot{Al}(\ddot{Fe})\ddot{S}_2$ $2\ddot{Al}(\ddot{Fe})\dot{H}_3$ bestehen, mit dem Namen Alaunstein bezeichnet, mit dem Namen Löwigit die amorphe Verbindung, wie sie fast rein im Steinkohlengebirge bei Tabrze in Oberschlesien und gemengt in der Tolfa und in Ungarn vorkommt, und die analog zusammengesetzten Verbindungen, die aus $\dot{K}(\dot{Na}, \dot{N}H_2\dot{H})\ddot{S} + 3\ddot{Al}(\ddot{Fe}\ddot{Cr})\ddot{S} + 9\dot{H}$ bestehen, und mit dem Namen Alaunfels das Gemenge von Alaunstein und Löwigit mit anderen Gebirgsarten.

Zur Bildung des Alaunsteines und des Löwigites sind, wie aus den vorausgeschickten Untersuchungen hervorgeht, drei Momente nöthig; erstens Vorhandensein von Lösungen von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Kali, ferner eine Temperatur von 180° und ein Druck von ungefähr 9 Atmosphären, wo diese Umstände zusammentreffen, wird sich wie künstlich so auch in der Natur

Alaunstein bilden, wenn schwefelsaures Kali im Ueberschuss vorhanden ist; und umgekehrt aus dem Vorhandensein dieser Salze kann man sich auf die geologischen Verhältnisse Schlüsse erlauben, z. B. auf die Temperatur.

Auf einem jetzt verlassenen Alaunwerke, etwa eine Stunde westlich vom Lago di Solfore nahe beim Monte Rotondo wurde Alaun aus einem schiefrigen Gestein (Macigno) gewonnen. Von diesem Schiefer, der mit dem Namen Alaunstein bezeichnet wurde, standen mir einige Stücke zu Gebote. Mit Wasser konnte ich daraus schwefelsaures Kali und schwefelsaure Thonerde vollständig ausziehen, derselbe war also nicht Alaunstein.

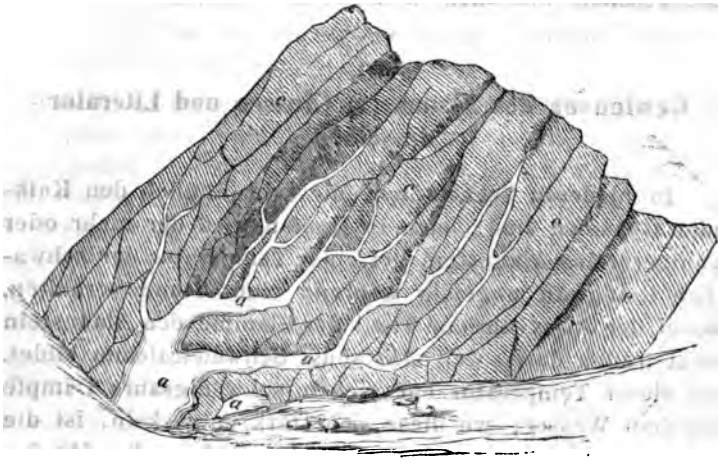
Man findet ferner häufig schwefelsaure Thonerde, schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaures Kali in den Solfataren, z. B. als Alotrichin (Scacchi), als Alugène (Beudant), als Voltai (Scacchi), als Coquimbit (Rose) als Alaune*) u. s. w.

Diese Salze bilden sich auf zweierlei verschiedene Weise, indem entweder das aus den Solfataren ausströmende Schwefelwasserstoffgas warm oder kalt ist, oder indem schweflige Säure einwirkt, die durch Verbrennen von Schwefel entstanden sein kann. Ist das Schwefelwasserstoffgas heiss und mengt sich mit Luft, so bildet sich schweflige Säure, die sich weiter zu Schwefelsäure oxydirt, und Wasser. Die Schwefelsäure zersetzt das sie umgebende Gestein und verbindet sich mit dem Kali, der Thonerde und dem Eisenoxyd desselben. Ist das Schwefelwasserstoffgas kalt, so verbindet sich der Schwefel desselben mit dem Eisen der Gesteine zur höchsten Schwefelverbindung. Das Schwefeleisen wird durch die Luft zu schwefelsaurem Eisenoxyd und Schwefelsäure oxydirt und die freie Schwefelsäure und die des Eisenoxydes verbinden sich mit der Thonerde und dem Kali des Gesteines. Das Wasser wäscht die schwefelsauren Salze aus dem Gestein und führt sie in tieferliegende Punkte z. B. in ein Spalten-

*) S. Scacchi: Ueber die Substanzen, die sich in den Fumarolen der Phlegräischen Felder bilden. Zeitschrift der deutschen geol. Gesellsch. Bd. IV, p. 162 u. f.

system. Hat dieses keinen Ausfluss, so wird das Wasser bis zu einer beträchtlichen Höhe steigen, erreicht es eine Höhe von 300 Fuss, so kocht es in den Spalten, die dem Druck dieser Wassersäule ausgesetzt sind, nicht mehr bei 180°. Kommt zu diesen Umständen noch eine Temperatur von 180° hinzu, so bildet sich Alaunstein, wenn schwefelsaure Thonerde und Löwigit, wenn schwefelsaures Kali überschüssig ist. Dieselbe Bildung findet statt, wenn die schwefelsauren Salze in Spalten oder Höhlungen hineingesickert sind, oder sich im Gestein mit Wasser befinden, wenn eine hohe Temperatur hinzukommt. Ueber den Druck und die Temperatur der Wasserdämpfe in einer gewissen Tiefe geben die Untersuchungen von Duval, dem Besitzer des Lago di Solfore, die er mit Bohrlöchern an diesem See angestellt hat, einige Anhaltepunkte. Er hat achtzehn Bohrlöcher angelegt, aus denen Wasserdämpfe herausströmen, die er zum Abdampfen des borsäurehaltigen Wassers des Lago di Solfore benutzt. Die Leitungsröhren des Dampfes bleiben trocken und bei Verstopfung derselben entsteht eine Explosion. Wenn man beim Bohren der Bohrlöcher bis zum Dampf kam, was bei 100 bis 200 Fuss Tiefe der Fall war, so wurden Steine durch den ausströmenden Dampf so hoch geworfen, dass sie dem Auge entschwanden. Es ist an diesem See also die nöthige Temperatur und der nöthige Druck zur Bildung des Alaunsteines und des Löwigites vorhanden. Würde durch Spalten Wasser von den etwa eine Stunde entfernten Alaungruben mit aufgelöster schwefelsaurer Thonerde und mit aufgelöstem schwefelsauren Kali kommen, so würde sich hier Alaunstein oder Löwigit bilden. Da der Alaunstein, wie der Löwigit bisher, so viel mir bekannt ist, nur in vulkanischen Gegenden gefunden ist, so ist das Entstehen der hohen Temperatur bei der Bildung derselben erklärt, z. B. durch eine Trachyteruption. Der Löwigit im Steinkohlengebirge in Oberschlesien macht davon eine Ausnahme. Die dortigen geologischen Verhältnisse sind mir zu fremd, als dass ich über seine Entstehung etwas sagen könnte. Durch den Brand eines nahe liegenden Flötzes würde hier die Temperatur leicht zu erklären sein.

Gewöhnlich kommt der Alaunstein und der Löwigit im Trachyt oder in den Trachytconglomeraten vor; so finden wir diese Salze in der Tolfa, in Bereghszaz und Muszai in Ungarn, am Gleichenberge in Steiermark, auf Milo und auf Aegina. In der Tolfa sind die geologischen Verhältnisse am Besten aufgedeckt. Der reine Alaunstein findet sich dort in Gängen, die unten breit (bis 6 Fuss) sind und nach oben sich fein verzweigen, z. B. in der Cava Gregoriana und in Höhlungen, und der Löwigit sehr vermengt mit anderen Gesteinen im Alaunfels. Der Alaunstein kommt in den Gängen fasrig vor; die Richtung dieser Fasern ist perpendiculär gegen die Wandungen des Gesteines auf ähnliche Weise wie dieses bei Gypsgängen der Fall ist.



Alaunsteingänge der Cava Gregoriana nach einer Zeichnung von Ponzi.
a Alaunstein. *c* Trachyt.

Die Bildung des Alaunsteines in den Gängen und Höhlungen ist analog der Bildung desselben in der Glasröhre, die längere Zeit bei 230° erhalten wurde; während künstlich das Glas das vom Alaunstein verbrauchte Kali ersetzte, so ersetzt es in der Natur das angrenzende Gestein. Nach den Angaben von Ponzi ist der Trachyt,

der die Wandungen der Gänge bildet, ganz zersetzt*). Dringen aber die Lösungen in das Gestein, so wird bei der grossen Berührung des Gesteines mit den Salzen die Schwefelsäure durch ihre überwiegende Verwandtschaft zum Kali dieses im Ueberschuss auflösen, und es wird sich Löwigit bilden.

Alaunstein oder Löwigit ohne Einschliessen und Erhitzen darzustellen ist bei den verschiedenartigsten Versuchen, die deswegen angestellt wurden, immer fruchtlos geblieben; eine hohe Temperatur ist also unbedingt bei der Bildung desselben nothwendig. Das von Vauquelin und Riffault**) dargestellte Salz, das dieselbe Zusammensetzung wie der Löwigit haben soll, hat ganz andere Eigenschaften; es löst sich z. B. sehr leicht in Salzsäure, kann also desshalb hier nicht in Betracht kommen.

10.
Gewinnung des Alauns im Grossen und Literatur desselben.

In niederen Schachtöfen, die sehr ähnlich den Kalk- oder Gypsöfen sind, oder in Haufen wird der mehr oder weniger reine Alaunstein bei einer Temperatur der schwachen Rothgluth ungefähr während einer Stunde erhalten, wobei der desoxydirende Theil der Flamme den Alaunstein nicht treffen darf, weil sich sonst Schwefelcalcium bildet. Bei dieser Temperatur entweichen schwefligsaure Dämpfe mit dem Wasser; wo diese sich stark entwickeln, ist die Operation beendet, und die an den Oefen oder Haufen angebrachten Zuglöcher werden an diesen Stellen verschlossen. Die erhitzten Steine werden in grosse Behältnisse (ausgemauerte Cisternen) gebracht, wo sie bis 3 Monate lang unter freiem Himmel liegen. Arbeiter halten sie während dieser Zeit stets feucht. Wenn sie sich in eine weiche Masse umgeändert haben, werden sie durch

*) Ponzi, *Atti del Acad. Pont. d. nuo. lincei Sess VII. del 13 Giugno 1858. pag. 2.*

**) *Ann. de Chim. et de Phys. t. 16. p. 355 u. f.*

Wasser von 50° ausgezogen, und aus dieser Lösung wird dann der Alaun gewonnen. Da dieser Alaun stets etwas basisch-schwefelsaure Thonerde enthält, und diese das Krystallisiren des Alaunes in Kuben bewirkt, so kommt der Alaun von Tolfa häufig in dieser Form vor. Er ist als römischer oder cubischer Alaun im Handel bekannt, und wegen seiner Reinheit sehr gesucht.

Die Literatur des Alaunsteines, so weit sie mir bekannt geworden ist, ist folgende:

Andrae, Jahrb. der k. k. geol. Reichsanstalt. 6. Jahrg. 2. Viertelj. Vorkommen des Alaunfelses am Gleichenberge in Steiermark.

Berthier, *Ann. de Min. Sér. IV. t. II. p.* 459 u. f. Ueber den Alaunstein von Ungarn. Beschreibung der mineralogischen und chemischen Eigenschaften. Analyse. Zusammensetzung.

Beudant, *voyage minéralogique t. II. p.* 284 u. f. Alaungewinnung. Beschreibung der Lagerstätte und der geologischen Verhältnisse. Vergleich der geologischen Verhältnisse in der Tolfa mit denen auf dem griechischen Archipel und am Mont-Dore.

Boué, *Bull. d. l. Soc. Géol. t. II. p.* 360 u. f. Bildung des Alaunsteines oder alaunhaltigen Trachytes in Siebenbürgen.

Breislack, Reise in Campagnien, Bd. II, p. 53 u. f. Auswittern des Alaunes, der schwefelsauren Thonerde und des schwefelsauren Eisenoxyds in der Nähe von der Solfatara. Gewinnung des Alaunsteines aus einem Lavastrom. Entstehung der schwefelsauren Thonerde, des schwefelsauren Kalis und des schwefelsauren Eisenoxyduls.

Breithaupt, Jahrbuch der k. k. Reichsanstalt. Jahrg. III. Nr. 4. p. 25. Krystallform des Alaunsteines.

Brem, Verh. und Mitth. des siebenbürgischen Vereines für Naturw. in Herrmannstadt. 1854. Jahrg. V. p. 99 u. f. Mineralogische Eigenschaften und Zusammensetzung des Alaunsteines von Ungarn.

Collet-Descostils, *Ann. d. Min. Sér. I. t. I. p.* 319 u. f. Schilderung der Lagerstätte und des Vorkommens des Alaunsteines. Gewinnung des Alauns in der Tolfa. Analyse des Alaunsteines von Montiene.

Coquand, Leonhardt's Taschenbuch 1849. p. 484 u. f.; *Bullet. de la Société géologique d. Fra. Sér. II. t. VI. p.* 91 u. f. Bildung des eisenfreien Alaunsteines in Pereta.

Cordier, *Ann. de Chim. et de Phys. IX. p.* 71 u. f.; *Ann. de Min.* 1819. *t. IV. p.* 177 u. f. Beschreibung der Lagerstätte des Alaunsteines am Mont-Dore.

— *Mém. de Mus. d'hist. nat. VI. p.* 204 u. f.; Schweigger's Journ. Bd. 33, p. 282 u. f. Mineralogische Beschreibung und Analyse des krystallisirten Alaunsteines.

— Gilbert's Ann. LXIX, 33 u. f. Beide Abhandlungen zusammen.

Grimm, Leonh. Jahrb. 1837. p. 554. Vorkommen des Alaunsteines in Ungarn.

Fridau, Ann. der Chem. u. Pharm. Heidelb. Bd. LXXVI, p. 106 u. f. Alaunstein auf dem Gleichenberge in Steyermark. Geologische Beschreibung. Analyse. Bildung des Alaunsteines.

Haberle, Schweigg. Journ. XII, 151 u. f. Ueber zwei Arten von Alaunstein in Ungarn, einen splittrigen und einen erdig körnigen Alaunstein. Beschreibung derselben und der geognostischen Verhältnisse.

Klaproth, Klaproth's Beiträge IV, p. 249 u. f.; *Journ. d. Min. XX, p.* 186 u. f. Analyse des Alaunsteines von Tolfa und Ungarn.

Löwig, Zeitschr. der deutschen geol. Gesellsch. Jahrg. 8. p. 246 u. f. Analyse des Alaunsteines (Löwigites) bei Tabrze in Oberschlesien. Beschreibung desselben von Römer.

Mitscherlich, A., dies. Journ. LXXXI, 108 u. f.; Arch. der Pharm. Jahrg. 10, p. 20 u. f.; *Répert. de Chim. an.* 1861. *p.* 225 u. f. Eigenschaften des Alaunsteines.

Ponzi, *Atti dell' Academia Pontifica de' nuovi lincei. Sess VII. del.* 13. *Giugno* 1858. *p.* 1 u. f. Vorkommen und Bildung des Alaunsteines in der Tolfa.

Rammelsberg, Zeitschr. der deutschen geol. Gesellsch. Bd. 11, p. 446. Ueber den Bianchetto der Solfatara von Pozzuoli.

— Handb. der Mineralchemie. 1860. p. 289 u. f. Analysen des Alaunsteines.

Riffault, *Ann. de Chim. et de Phys. XVI*, 355 u. f. Ueber ein Salz, das angeblich eine gleiche Zusammensetzung wie der Löwigit haben soll, und das von Vauquelin (*Ann. de Chim. t. XXII*, 275) schon dargestellt ist.

Sauvage, *Ann. de Min. Ses. IV. t. X, p.* 85 u. f. Analyse des Alaunsteines von Milo.

Scacchi, *Memorie geologiche sulla Campania, Napoli* 1849. Ausz. in d. Zeitschr. d. deutschen geol. Gesellsch. Bd. IV, p. 162 u. f. Ueber die Substanzen, die sich in den Fumarolen der phlegräischen Felder bilden.

Virlet, *Bullet. de la Soc. Géol. t. II. p.* 357 u. f. Alaunstein in Aegina.

Zipser, Leonhardt's Taschenb. 1820. p. 590. Vorkommen des Alaunsteines bei Muszai.

11.

Verhalten einiger Verbindungen des Kaliums, des Natriums, des Calciums und des Baryums bei hoher Temperatur.

Da man zum Aufschluss des Alaunsteines wie vieler anderer Mineralien meist kohlensauren Baryt, kohlensaures Kali und salpetersauren Baryt angewendet hat, so schien es mir von Wichtigkeit, über die Flüchtigkeit verschiedener Verbindungen dieser Metalle Versuche anzustellen. Die hohe Temperatur, die ungefähr der bei den früheren Analysen in den Zugöfen angewendeten entspricht, wurde durch ein Gasgebläse hervorgebracht. Die Salze wurden in einem Platintiegel, wie er zum Glühen bei den Analysen angewendet wird, erhitzt.

2,129 Grm. geschmolzenes schwefelsaures Kali 5 Min. im unverdeckten Tiegel weiss geglüht, verlor 0,0025 Grm. 5 Min. im verschlossenen 0,003 Grm. Das in Wasser gelöste schwefelsaure Kali zeigte eine alkalische Reaction

und hatte nöthig zur Neutralisation 0,004 Grm. Schwefelsäure.

Da das Kali leichter flüchtig ist wie das schwefelsaure Kali, so muss man annehmen, dass durch das Fortgehen der Schwefelsäure eine alkalische Verbindung des Kalis mit der Schwefelsäure entsteht. Die alkalische Reaction konnte nicht von etwas durch die reducirende Flamme gebildetem Schwefelkalium herrühren, weil sich im aufgelösten schwefelsauren Kali Schwefel durch essigsaures Bleioxyd nicht nachweisen liess.

1,4645 Grm. schwefelsaures Natron verlor von schwacher Rothgluth bis zum Schmelzen 0,0005 Grm., 5 Min. bei offenem Tiegel weiss geglüht 0,0065 Grm., wieder während 5 Min. Weissgluth 0,003 Grm. und bei verdecktem Tiegel bei drei verschiedenen Malen 0,009, 0,0115 und 0,005 Grm. Beim Titriren zeigte sich eine ganz geringe alkalische Reaction. Es wurde also nicht Schwefelsäure, sondern schwefelsaures Natron verflüchtigt.

5,971 Grm. kohlensaures Kali verlor von schwacher Rothgluth bis zum Schmelzen 0,0225 Grm., während 5 Min. Weissgluth 0,100 Grm., wobei starke weisse Dämpfe bemerkbar waren. Platin vom Tiegel war gelöst 0,005 Grm.

3,6365 Grm. kohlensaures Natron verlor von schwacher Rothgluth bis zum Schmelzen 0,0160 Grm., während 5 Min. Weissgluth 0,0700 Grm., wieder in 5 Min. 0,0185 Grm., bei verdecktem Tiegel 0,0290 Grm. Eine andere Quantität von 0,295 Grm. war in 15 Min. vollständig verflüchtigt. Wurde das Gebläse rasch entfernt, so waren bei offenem Tiegel weisse Dämpfe sichtbar.

Wurde das geglühte kohlensaure Natron oder kohlensaure Kali in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entstand ein schwarzer Niederschlag, der von an Kohlensäure nicht gebundenem Natron oder Kali herrührte; wenigstens zum Theil verflüchtigte sich demnach nicht das kohlensaure Kali oder das kohlensaure Natron als Salz, sondern durch die hohe Temperatur wurde die Kohlensäure ausgetrieben und das freigewordene Kali oder Natron verflüchtigte sich als solches. Die nicht *leuchtenden* Flammen im Zimmer brannten lange Zeit

nach dem ersteren Versuch mit der Kaliflamme, nach dem letzteren mit der Natronflamme.

2,6225 Grm. Chlorkalium verlor von schwacher Rothgluth bis zum Schmelzen 0,0105 Grm., nach 6 Min. war Alles bei Weissgluth verflüchtigt unter Entwickelung von dichten weissen Dämpfen.

3,776 Grm. Chlornatrium verlor von schwacher Rothgluth bis zum Schmelzen 0,016 Grm., in 5 Min. bei Weissgluth unter Entwickelung starker Dämpfe 1,092 Grm., wieder nach 5 Min. 1,233 Grm. 0,032 Grm. Platin waren aufgelöst.

Alle nicht leuchtenden Flammen im Zimmer brannten ebenfalls nach diesen Versuchen mit der Kali- oder Natronflamme, was über 12 Stunden andauerte; der Hauch war sichtbar, obgleich das Zimmer weder kalt noch feucht war. Wurde erhitztes Chlornatrium oder Chlorkalium in Wasser gelöst, so zeigte sich eine alkalische Reaction, welche von etwas Kali oder Natron herrührte, das sich durch die Zersetzung der Chlormetalle durch den Wasserdampf der Flamme gebildet hatte.

1,9925 Grm. Chlorcalcium 5 Min. weiss geglüht verlor 0,250 Grm., beim abermaligen Glühen während 5 Minuten 0,295 Grm., beim Fortnehmen des Gebläses waren weisse Dämpfe sichtbar. Die Flammen brannten röthlich und der Hauch war sichtbar im warmen Zimmer. Der Rückstand war theilweis in Wasser leicht löslich, was sich schwer löste war Kalkerdehydrat; diese geglüht wog 0,597 Grm. und entspricht 1,125 Grm. Chlorcalcium. Es ist also der grösste Theil der Verbindung wahrscheinlich durch den Wasserdampf der Flamme zersetzt worden, indem Chlorwasserstoff entwich und Kalkerde sich bildete, und nur ein kleiner Theil, 0,017 Grm. Chlorcalcium, hatte sich verflüchtigt.

1,742 Grm. rothgeglühte schwefelsaure Kalkerde verlor bei offenem Tiegel 5 Minuten bei Weissgluth erhalten 0,050 Grm., und während 5 Min. im verdeckten Tiegel geglüht 0,031 Grm. Ein Entweichen von Schwefelsäure war bemerkbar; die Masse war theilweiss geschmolzen und im Bruch krystallinisch, und löste sich etwas in Was-

ser; die Auflösung reagirte alkalisch und enthielt Schwefelsäure und Kalkerde. Sie enthält also entweder an Schwefelsäure nicht gebundene Kalkerde oder eine basisch-schwefelsaure Kalkerde.

Kohlensaurer Baryt verlor anfangs nicht unbedeutend an Gewicht; nach 11 Minuten Weissgluth nahm das Gewicht desselben zu, indem er sich mit einer schwarzen Haut überzog, die sich an den Wandungen des Tiegels in die Höhe zog und beim Erkalten prismatische Krystalle zeigte. Die Masse war leichter schmelzbar geworden und hatte vom Platintiegel 0,059 Grm. während einer Viertelstunde aufgelöst.

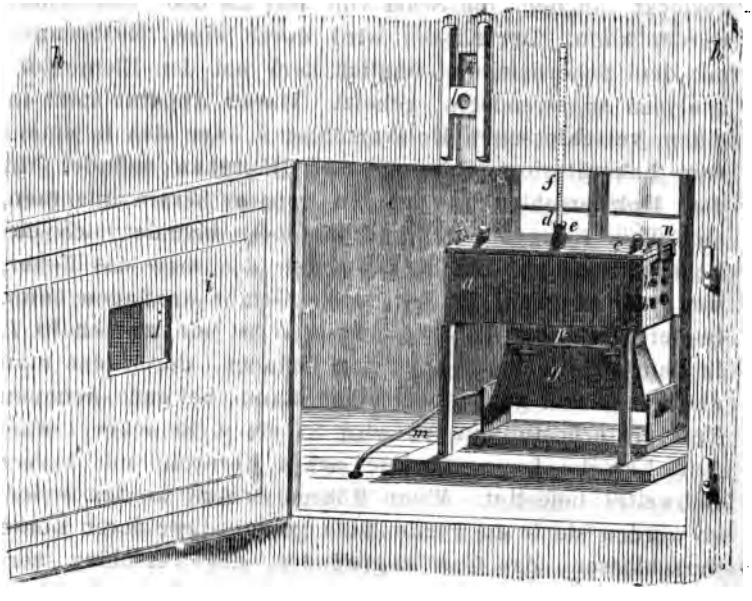
Kohlensaurer Baryt wird bei Weissgluth durch Austreiben der Kohlensäure in Baryt verwandelt; dadurch entsteht der Gewichtsverlust im Anfang. Der Baryt mit Platin und Luft in Berührung bewirkt bei Weissgluth auf ähnliche Weise wie das Kali die Oxydation des Platins; es bildet sich dabei eine krystallinische Verbindung von Baryt mit Platinoxyd, die durch den aufgenommenen Sauerstoff die Gewichtszunahme beim Fortsetzten des Erhitzens bewirkte.

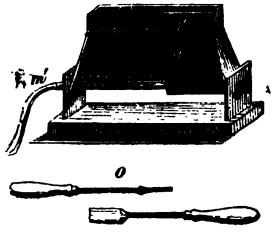
Um das Verhalten des Baryts zum Platin genauer zu untersuchen, wurde Platinmohr mit Baryt beim Zutritt der Luft geschmolzen. Ersterer löste sich im Baryt und wurde durch Salzsäure in Platinchlorid verwandelt. Geglühte Thonerde, geglühtes Chromoxyd, geglühtes Eisenoxyd und Quarz lösen sich mit der grössten Leichtigkeit und unter Wärmeentwickelung im weissglühenden Baryt. Beim Erkalten scheiden sich meist prismatische Krystalle auf der Oberfläche aus; ob diese von der Barytverbindung oder nur vom geschmolzenen Baryt herrühren, ist nicht untersucht worden; das erstere ist jedoch wahrscheinlich, weil geschmolzener Baryt unter denselben Umständen nicht dieselbe Erscheinung darbot. In Salzsäure sind diese Verbindungen leicht löslich, im Wasser ist, wie schon angeführt, Thonerde-Baryt ein wenig löslich. Die Löslichkeit der anderen Verbindungen in Wasser ist nicht untersucht.

Magnesia und Thonerde zeigten sich bei Weissgluth vollständig feuerbeständig.

12.
Metallbad.

Da beim Erhitzen von in Glasröhren eingeschlossenen Substanzen leicht ein Zerplatzen der Röhren eintreten und dem Beobachter gefährlich werden kann, so musste ich von dem Erhitzen der Röhren im flüssigen Oele abstehen, und wandte zum Erhitzen einen Apparat von folgender Construction an.





Durch einen viereckigen Kasten *a* von Schmiedeeisen von 320 Mm. Länge, 110 Mm. Breite und 130 Mm. Höhe waren vier Stücke von Flintenläufen *b* von 20 Mm. Durch-

messer der Länge nach durch den Kasten gelegt, in den Wandungen desselben wurden sie dicht eingepasst und mit Messingloth eingelöthet. In dem Kasten befindet sich eine Legirung von gleichen Theilen Zinn und Blei, die bei 180° schmilzt. Der Kasten ist durch einen Deckel *c* verschlossen, in dessen Mitte in einem Loch *e* durch einen Kork ein unten zugeschmolzenes Glasrohr *d*, das bis beinahe auf den Boden des Kastens reicht, befestigt ist; in dieses Glasrohr wird, durch einen Kork ein Thermometer *f* hineingesteckt, an dem die Scala von 100 bis 350° beobachtet werden kann. Der Kasten wird durch einen Gasbrenner mit dem Schornstein *p*, ähnlich dem bei den Elementaranalysen angewendeten, geheizt. Dieser Apparat steht in einem verschlossenen Holzverschlag *h*, der sich in einem vom Laboratorium abgesonderten Häuschen befindet. In dem Holzverschlag ist, um den Apparat herauszunehmen, eine Thür *i* angebracht, und in dieser befindet sich ein Loch mit einem Schieber *j*, durch das man das Feuer, wenn es ausgegangen ist, ohne Gefahr anzünden kann. In der Wand des Holzverschlages *h* ist ein Ausschnitt *k*, in dem sich dickes Spiegelglas befindet, durch das man die Temperatur genau beobachten kann; bei ganz genauen Temperaturbestimmungen wird in einem Schieber *l* eine Brücke'sche Lupe (Galilei'sches Fernrohr mit kurzer Sehweite) befestigt. Wenn Röhren erhitzt werden sollen, so werden sie in die Flintenläufe gelegt, diese durch Korke verschlossen, das Gas angezündet, der Verschlag verschlossen, die Temperatur beobachtet und durch einen Hahn, der sich ausserhalb des Verschlages befindet, der Gasstrom regulirt. Zerspringen die Röhren, so geht das Gas in der Richtung der Flintenläufe gegen die Wände des Verschlages, ohne im Mindesten dem Beobachter schaden zu können.

Die Temperatur in den Flintenläufen und die Temperatur, welche das Thermometer im Glasrohr zeigte, war bei andauerndem Heitzen nach angestellten Versuchen höchstens nur einen halben Grad verschieden.

g' ist der Gasbrenner, *g* im Aufriss, *p* ein doppeltes

Netz und *o* sind Handhaben, durch die man entweder den Deckel oder den Kasten leicht hinwegnehmen kann, wenn man sie durch die Henkel *n* hineinsteckt.

LX.

Natron-Kalk-Borat von Peru (Tinkalzit, Hayesin).

Das von Hayes 1846 analysirte und nach ihm Hayesin benannte Mineral (Hydroborocalcit oder Kalkborat) findet seit der Industrieausstellung zu London 1851 technische Verwendung; es wird nämlich als Ersatzmittel des Borax bei der Thonwaarenfabrikation, sowie zur Darstellung der Borsäure und des Borax verwendet.

Das Mineral ist schon öfters Gegenstand von Untersuchungen gewesen, und wir verweisen unter anderen auf die Mittheilungen von Dick (dies. Journ. LIX, 504), Bechi (dies. Journ. LXI, 438), Haw (dies. Journ. LXXIII, 382), sowie auf die von Kletzinsky gemachten Angaben, der sein Material von der Westküste Afrikas erhielt, und unter dem Namen Tinkalzit beschrieb. Phipson veröffentlicht (*Compt. rend. t. LII*, 407) eine neue Analyse, die er mit Proben aus Peru gemacht hat.

Das Mineral findet sich in Form von Knollen, welche die Eingebornen *tiza* nennen. Diese Knollen, von der Grösse einer Nuss bis zu der einer Kartoffel, sind ziemlich zerbrechlich, im Innern bestehen sie aus krystallinischen stark glänzenden Nadeln; sie enthalten öfters kleine Krystalle von Gyps, die weiss, manchmal auch röthlich gefärbt sind. Das Ganze ist mit Kochsalz imprägnirt, wie man schon durch den Geschmack erkennen kann. Wasser löst daraus leicht Borax und Kochsalz auf, Säuren lösen das ganze Mineral unter Zurücklassung von ein wenig feinem Sand, der thierische Ueberreste enthält etc.

Die Dichte des Minerals ist 1,93 (nach Kletzinsky 1,9212, nach Ulex zeigen die glänzenden Fasern des Innern das spec. Gew. 1,8).

Der Verf. fand die Zusammensetzung:

	Tinkalzit v. Amerika. Phipson.	Tinkalzit v. Afrika. Kletzinsky.
Wasser	34,00	37,40
Natron	11,95	10,13
Kalk	14,45	14,02
Borsäure	34,71	36,91
Chlor	1,34	1,33
Schwefelsäure	1,10	0,50
Kieselsäure	0,60	—
Sand	2,00	—
Phosphorsäure	Spuren	—
Thonerde	—	—
Magnesia	—	—
	100,15	100,00

Bei Vernachlässigung der Beimischungen des Minerals ergiebt sich für den Tinkalzit die Formel:

$$(NaO,2BO_3 + 10HO) + 2(CaO,BO_3 + 2HO) + 2HO.$$

Die Gegenwart anderer Stoffe lässt vermuthen, dass das Mineral sich aus Mineralquellen abgesetzt habe; da das doppelt-borsaure Natron seine 10 Aeq. Wasser enthält, und da ferner in dem in Säuren unlöslichen Rückstand Infusorien vorhanden sind, so muss die Temperatur dieser Quellen unter 55° C. gewesen sein.

Wegen seiner Zusammmensetzung, ungefähr 60 p.C. Borax, 25 p.C. borsauren Kalk, 2½ p.C. Kochsalz und 35 p.C. HO, eignet er sich sehr gut als Ersatzmittel des Borax bei metallurgischen Arbeiten.

Zur Gewinnung der Borsäure braucht das Mineral nur mit verdünnter Salzsäure erwärmt zu werden, es krystallisirt alsdann aus dem Filtrat die Borsäure aus.

Auch Salvétat (*Compt. rend. t. LII, p.* 536) hat Proben des peruanischen Tinkalzit von verschiedener Reinheit untersucht, wie er an die Porcellanmanufactur zu Sèvres geliefert wird. Die Analysen, welche schon 1857 gemacht wurden, gaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.
Wasser	41,25	45,50	35,00
Borsäure	12,11	30,18	34,74
Kalk	16,32	11,00	15,78
Natron	8,95	7,24	8,33
Schwefelsäure	10,66	1,72	0,34
Chlor	2,71	1,73	0,49
Dem Chlor entsprech. Natrium	1,50	1,13	0,32
Erdige Beimischungen	8,00	2,50	2,90

Jodüre und Bromüre.

Seit dieser Zeit fand Salvétat in den Knollen dieses Doppelborates sehr deutliche aber unregelmässig vertheilte Mengen von salpetersaurem Natron.

Sowohl diese Analysen als die von Lecanu (*Compt. rend. t. XXXVI, p.* 580) mitgetheilten zeigen, dass reiner und krystallisirter borsaurer Kalk sich oft zusammen in demselben Lager findet mit Natron-Kalk-Borat, Quarz, Glauberit, Sulfaten, Chlorüren und Nitraten. Die Analyse III. repräsentirt das Doppelborat fast im Zustande der Reinheit und stimmt mit den von Phipson und Kletzinsky gemachten Angaben ziemlich überein.

Salvétat benutzt das natürliche Natron-Kalk-Borat seit einigen Jahren in der Manufactur zu Sèvres, indem er durch einfaches Auslesen die reinen Stücke trennt und den ausgelesenen Rückstand zu dem braunen Email verwendet.

Die Emailmischung enthält:

Pegmatit von St. Yrieux	1000
Mennige	1500
Natron-Kalk-Borat	500

Dieser werden die gebräuchlichen färbenden Oxyde zugesetzt, dann die Mischung geschmolzen, in Wasser gegossen und mit warmem Wasser gewaschen, wodurch die nicht mit Kieselsäure verbindbaren Salze, die sich wie Glasgalle ausgeschieden haben, entfernt werden.

LXI.

Theoretische Erläuterungen zu den homologen Reihen.

Von

E. Bacaloglo.

Diese Reihen besitzen bekanntlich eine grosse Wichtigkeit für die organische Chemie, obgleich eine allgemeine Durchführung derselben weder bewerkstelligt ist, noch in naher Aussicht steht, indem wir nicht einmal Grund haben anzunehmen, dass sämmtliche organische Körper nur homologen Reihen angehören müssen. Diese letzteren erhalten ihre Bedeutung hauptsächlich durch die Analogien der Umsetzungen und die Regelmässigkeiten in den Differenzen der Eigenschaften, namentlich der Siedepunkte, zu deren Erkenntniss H. Kopp's Arbeiten am meisten beigetragen haben. Diese Analogien lassen sich auch theoretisch und a priori aufstellen, ja noch mehr, es lassen sich auch die kleinen Abweichungen, welche dieselben stets begleiten, voraussehen; es ist nur dazu nöthig, dass man von den gewöhnlichen chemischen Begriffen auf etwas mehr physikalische und mechanische sich erhebt, auch ist eine Anwendung der mathematischen Methoden und der Theorie der Functionen unumgänglich zu dem Erreichen dieses Zieles.

Man denke sich irgend ein Glied einer solchen homologen Reihe, z. B. den Körper $C_\alpha H_\beta O_\gamma$. Die Existenz desselben wird offenbar durch das Gleichgewicht der darin vorhandenen wirksamen Kräfte, der elektrischen, Wärmekräfte, Molekularkräfte u. s. w., bedingt. Die Natur, die Eigenschaften jenes Körpers sind gleichfalls abhängig von der qualitativen und quantitativen Beschaffenheit jener Kräfte, sie sind Functionen derselben. Allein diese Gesammtkräfte sind nur als die nach bestimmten Gesetzen abgeleiteten Resultirenden der Kräfte zu betrachten, welche in den einzelnen Elementen C, H, O wirken und sich in

dem Körper $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ mehr oder weniger geltend machen, je nach der Anzahl der Aequivalente jener Elemente, aus welchen dieser letztere besteht. Bezeichnen wir also mit a, b, c die durch diese Kräfte bedingten *Molekularzustände* jedes einzelnen Elementes C, H, O, mit U irgend eine Eigenschaft des Körpers $C_\alpha H_\beta O_\gamma$, mit F eine beliebige Function, so drücken wir durch die Gleichung

(1) $$U = F(a, \alpha; b, \beta; c, \gamma)$$

aus, dass die Eigenschaft des Körpers $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ eine Function d. i. abhängig ist von den Molekularkräften oder den Molekularzuständen a, b, c der Elemente C, H, O sowohl, als auch von der Anzahl α, β, γ der Aequivalente, aus welchen jener Körper besteht. Die Function F oder der Ausdruck für die Eigenschaft U kann ausser den darin vorkommenden noch constante und andere Grössen enthalten, welche sich auf Temperatur, Druck und sonstige Verhältnisse beziehen.

Für einen zweiten Körper $C_{\alpha+\Delta\alpha}H_{\beta+\Delta\beta}O_\gamma$, welcher von dem ersteren nur durch die Anzahl $\alpha+\Delta\alpha$, $\beta+\Delta\beta$ der Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff sich unterscheidet, welcher also $\Delta\alpha$ Aeq. Kohlenstoff und $\Delta\beta$ Aeq. Wasserstoff mehr oder weniger enthält, je nachdem $\Delta\alpha$ und $\Delta\beta$ positiv oder negativ ist, wird offenbar die entsprechende Eigenschaft einen anderen Werth U_1 haben, da dieselbe nicht mehr eine Function der Zahlen α und β, sondern der Zahlen $\alpha+\Delta\alpha$ und $\beta+\Delta\beta$, ist. Es wird also

(2) $$U_1 = F(a, \alpha+\Delta\alpha; b, \beta+\Delta\beta; c, \gamma).$$

Es handelt sich nun darum, den Zusammenhang zwischen U und U_1, d. i. das Gesetz zu ermitteln, nach welchem die Eigenschaft U des Körpers $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ beim Hinzutreten einer gewissen Anzahl Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff modificirt wird, was im ersten Augenblicke, wegen der unbekannten Form der Function F, unausführbar erscheinen würde. Indessen giebt die mathematische Analysis die Mittel an die Hand, selbst für Functionen von unbekannter Form, die Aenderungen anzugeben, welche dieselben erleiden, wenn man die Grössen, von welchen jene Functionen abhängen, nach einem bestimmten Gesetze variiren lässt; die zur Auflösung die-

ser Aufgabe dienende mathematische Formel heisst die Taylor'sche Formel und ist auf eine oder auch auf mehrere Variabeln anwendbar. Da beim Uebergange von einem homologen zu einem anderen derselben Reihe gehörenden Körper, dieselben Elemente beibehalten werden und nur die Anzahl der Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff geändert wird, so sind in unserer Function (1) die Grössen a, b, c und γ als Constanten, dagegen α und β als die einzigen Veränderlichen zu betrachten. Man kann demnach, mit Weglassung der constanten Grössen, schreiben:

$$U = F(\alpha, \beta),$$
$$U_1 = F(\alpha + \Delta\alpha, \beta + \Delta\beta),$$

und die Eigenschaft U_1 lässt sich mit Hülfe des Taylor'schen Lehrsatzes folgendermaassen ausdrücken:

$$F(\alpha + \Delta\alpha, \beta + \Delta\beta) = F(\alpha, \beta) + \Delta\alpha\frac{dF(\alpha, \beta)}{d\alpha} + \Delta\beta\frac{dF(\alpha, \beta)}{d\beta}$$
$$+ \frac{\Delta\alpha^2}{2}\frac{d^2F(\alpha, \beta)}{d\alpha^2} + \Delta\alpha\Delta\beta\frac{d^2F(\alpha, \beta)}{d\alpha d\beta} + \frac{\Delta\beta^2}{2}\frac{d^2F(\alpha, \beta)}{d\beta^2} + \text{etc.}$$

oder auch:

$$(3)\quad U_1 = U + \Delta\alpha\frac{dU}{d\alpha} + \Delta\beta\frac{dU}{d\beta} + \frac{\Delta\alpha^2}{2}\frac{d^2U}{d\alpha^2} + \Delta\alpha\Delta\beta\frac{d^2U}{d\alpha d\beta} + \frac{\Delta\beta^2}{2}\frac{d^2U}{d\beta^2} + \text{etc.}$$

Für die homologen Körper ist $\Delta\alpha = \Delta\beta$. Vergleichen wir z. B. die beiden Körper:

$$C_8H_{10}O_2,\ C_{10}H_{12}O_2,$$

so ist für den ersten: $\alpha = 8$, $\beta = 10$,

und für den zweiten: $\alpha + \Delta\alpha = 10$, $\beta + \Delta\beta = 12$:

also:

$$\Delta\alpha = 10 - 8 = 2,\ \Delta\beta = 12 - 10 = 2.$$

Bezeichnen wir also kurzweg mit Δ die hinzugetretene Anzahl Aequivalente Kohlenstoff und Wasserstoff, so reducirt sich obige Formel (3) auf folgende:

$$(4)\quad U_1 = U + \Delta\left(\frac{dU}{d\alpha} + \frac{dU}{d\beta}\right) + \frac{\Delta^2}{2}\left(\frac{d^2U}{d\alpha^2} + \frac{2d^2U}{d\alpha d\beta} + \frac{d^2U}{d\beta^2}\right)$$
$$+ \frac{\Delta^3}{6}\left(\frac{d^3U}{d\alpha^3} + \frac{3d^3U}{d\alpha^2 d\alpha} + \frac{3d^3U}{d\alpha d\beta^2} + \frac{d^3U}{d\beta^3}\right) + \text{etc.}$$

oder auch, wenn D die Differenz dieser Eigenschaft in *beiden* Körpern bezeichnet:

$$(5)\quad D = U_1 - U = \Delta\left(\frac{dU}{d\alpha} + \frac{dU}{d\beta}\right) + \frac{\Delta^2}{2}\left(\frac{d^2U}{d\alpha^2} + \frac{2d^2U}{d\alpha d\beta} + \frac{d^2U}{d\beta^2}\right) + \text{etc.}$$

In diesen Formeln heissen die Coëfficienten:

$$\frac{dU}{d\alpha},\ \frac{dU}{d\beta},\ \ldots\ \frac{d^2U}{d\alpha^2},\ \ldots\ \frac{d^3U}{d\alpha^3},\ \ldots,$$

welche die Potenzen von Δ multipliciren, die *partiellen Differentialquotienten* der Function U, und sind, je nach ihrem Exponenten, von der ersten, zweiten, dritten u. s. w. Ordnung. Die ersten Differentialquotienten $\frac{dU}{d\alpha}$, $\frac{dU}{d\beta}$, welche die erste Potenz von Δ multipliciren, drücken, wie die Differentialrechnung lehrt, die Geschwindigkeit aus, mit welcher die Eigenschaft U, beim allmählichen Uebergang des Körpers $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ in den Körper $C_{\alpha+\Delta\alpha}H_{\beta+\Delta\beta}O_\gamma$, sich ändern würde, sie messen die Quantität der Variation und können in diesem Falle als constant angesehen werden. Alsdann reduciren sich die zweiten und höheren Differentialquotienten von U auf Null, da die Variationen oder Incremente von constanten Grössen Null sind, und sämmtliche Glieder der Gleichung (5), mit Ausnahme der beiden ersten, verschwinden. Es ist demnach

$$(6)\quad D = U_1 - U = \Delta\left(\frac{dU}{d\alpha} + \frac{dU}{d\beta}\right)$$

oder, wenn man

$$(7)\quad \frac{dU}{d\alpha} + \frac{dU}{d\beta} = \text{einer Constanten k}$$

setzt:

$$(8)\quad D = U_1 - U = k\Delta.$$

Aus dieser Formel folgt unmittelbar, dass die Differenzen D der Eigenschaften U_1 und U zweier homologen Körper, $C_{\alpha+\Delta\alpha}H_{\beta+\Delta\beta}O_\gamma$ und $C_\alpha H_\beta O_\gamma$, proportional sind der Differenz Δ ihrer chemischen Zusammensetzung.

Das vollständige Gesetz der Variation der Eigenschaften homologer Körper wird indessen durch (5), oder auch, wenn s die Summe sämmtlicher Glieder, welche die höheren Potenzen von Δ enthalten, bezeichnet, durch folgende Formel:

$$(9)\quad D = U_1 - U = k\Delta + s$$

ausgedrückt, und man erkennt hieraus, dass, streng ge-

nommen, die Differenzen der Eigenschaften D nicht genau proportinal sind den Differenzen der chemischen Constitution Δ, sich dieser Proportionalität aber um so mehr nähern, je geringer der Einfluss des in (8) vernachlässigten Gliedes s wird. Daher auch die kleinen Abweichungen von der Proportionalität, welche man bei den Siedepunkten und sonstigen Eigenschaften der zu derselben Reihe gehörenden homologen Körper beobachtet.

Eine wichtige Bemerkung in Bezug auf die Formel (8) oder (9) ist folgende. Für eine zweite Reihe von homologen Körpern, z. B. für die Reihe

Bromäthylen $C_4H_4Br_2$,
Brompropylen $C_6H_6Br_2$,
Brombutylen $C_8H_8Br_2$

ist der Factor k, mag er als constant oder als veränderlich betrachtet werden, im Allgemeinen nicht identisch mit dem Factor, welcher der oben betrachteten Reihe entspricht. Denn es ist leicht einzusehen, dass die entsprechende Eigenschaft V eines Gliedes dieser neuen Reihe eine Function Φ ist der Molekularzustände a, b, e und der Anzahl α, β, γ der darin vorhandenen Elemente C, H, Br

$$V = \Phi(a, \alpha; b, \beta; e, \gamma),$$

welche schon desshalb von der vorigen Function F verschieden ist, weil darin nicht mehr der Molekularzustand des Sauerstoffes c, sondern der des von diesem verschiedenen Broms e vorkommt. Es folgt daraus, dass auch die Differentialquotienten dieser neuen Function in Bezug auf die Grössen α und β

$$\frac{dV}{d\alpha}, \frac{dV}{d\beta}, \text{ u. s. w.}$$

im Allgemeinen andere Werthe haben müssen, als die früher betrachteten Differentialquotienten

$$\frac{dU}{d\alpha}, \frac{dU}{d\beta}, \text{ u. s. w.}$$

der Function U oder F. Es wird also bei dieser neuen Reihe die Differenz der Eigenschaften zweier ihrer Glieder ausgedrückt durch

$$D' = V_1 - V = \Delta\left(\frac{dV}{d\alpha} + \frac{dV}{d\beta}\right) + s',$$

oder auch durch

(10) $$D' = V_1 - V = k'\Delta + s';$$

woraus erhellt, dass auch in dieser Reihe die Differenzen der Eigenschaften denen der chemischen Zusammensetzung nahezu proportional, nicht aber auch mit den der vorigen Reihe entsprechenden Eigenschaftsdifferenzen identisch sind, indem der Proportionalitätsmodulus

$$k' \text{ oder } \frac{dV}{d\alpha} + \frac{dV}{d\beta}$$

in (10) verschieden ist von dem in (9) enthaltenen

$$k \text{ oder } \frac{dU}{d\alpha} + \frac{dU}{d\beta}.$$

Die Divergenzen, welche sich in Kopp's Zusammenstellungen bei verschiedenen Reihen zeigen, finden hierin ihre theoretische und physikalische Erklärung, und es bedarf keiner künstlichen Mittel zur Durchführung der gleichförmigen Regelmässigkeiten für sämmtliche homologe Reihen, indem jene Abweichungen als eine naturgemässe Erscheinung sich herausstellen.

Sich auf die Annahme stützend, dass die Differenzen der Eigenschaften homologer Körper für sämmtliche homologe Reihen dieselben sein müssen, hat man das Gesetz als ein allgemeines betrachtet, dass für jedes Aequivalent Brom, welches an die Stelle eines Aequivalentes Chlor in eine chemische Verbindung eintritt, der Siedepunkt dieser letzteren um ungefähr 32° erhöht wird, und daraus glaubte man schliessen zu dürfen, dass die Chlor- und Bromverbindungen des Kiesels als $SiCl_3$ und $SiBr_3$ zu schreiben seien, da die Differenz der Siedepunkte $= 153^0 - 59^0 = 94^0 = 3 \times 31{,}3^0$ ist, und jene Zusammensetzung den Chlor- und Bromverbindungen des Phosphors PCl_3 und PBr_3 entspricht, deren Siedepunkte ebenfalls um $175^0 - 78^0 = 97^0 = 3 \times 32{,}3^0$ verschieden sind. Man sah sich indessen später veranlasst, namentlich durch gewisse Anomalien, welche sich bei den entsprechenden Titanverbindungen zeigten, jene Schlüsse in Bezug auf die Constitution der Kieselverbindungen als unrichtig aufzugeben.

Aus dem im Vorigen Mitgetheilten in Bezug auf die Abweichungen der Differenzen bei den verschiedenen Reihen analoger Körper ergiebt sich, dass man ebensowenig berechtigt ist, die aus den Analogien zwischen Kiesel- und Phosphorverbindungen als auch die aus den Abweichungen der ersteren von den entsprechenden Titanverbindungen gezogenen Schlüsse als begründet zu betrachten (vergl. diess. Journ. LXVIII, 253 u. 444), da nach dem Vorhergesagten die Proportionalitätsmoduli und in Folge dessen auch die Differenzen der Siedepunkte keineswegs identisch sein müssen für diese drei verschiedenen Reihen von Körpern; die Identität jener Differenzen ist jedoch nicht ausgeschlossen und keineswegs für unmöglich zu halten, nur wäre dieselbe, wo sie vorkommt, als zufällig anzusehen.

Die hier auseinandergesetzten Betrachtungen beruhen, wie man gesehen hat, auf gewissen für die Chemie neuen Methoden und Principien, welche auch anderweitige Anwendungen gestatten und mit der Zeit vielleicht zu einer mechanischen Theorie der Chemie führen werden. Diese Principien werde ich, so weit der jetzige Stand dieser Wissenschaft eine Anwendung des höheren mathematischen Calcüls gestattet und es mir gelungen ist, diess zu thun, in der nächsten Zeit ausführlicher entwickeln.

LXII.

Ueber Isopren und Kautschin.

Die Resultate, welche Gr. Williams bei seiner Arbeit über die Destillationsproducte des Kautschuks erhalten, deuteten wir früher (s. dies. Journ. LXXXIII, 188) in einer Notiz an. Hier geben wir sie etwas ausführlicher.

Die Producte der trocknen Destillation des Kautschuks sind von mehreren Chemikern studirt worden. Der erste, welcher diesem Gegenstande seine Aufmerksamkeit zuge-

wendet hatte, scheint Gregory gewesen zu sein. In seinem „*Handbook of Organic Chemistry*“ sagt er p. 346: „Wenn Kautschuk der Hitze ausgesetzt wird, so schmilzt er zuerst und giebt ein Destillat von einer Mischung verschiedener ölartiger Flüssigkeiten, die alle, wie das Kautschuk selbst, Kohlenwasserstoffe sind. Einige dieser Oele sieden bei 32° C., andere bei 360° C. und bei intermediären Temperaturen. Der Verf. fand, dass ein wohl rectificirtes Oel, welches bei 33° C. siedet und die Zusammensetzung des ölbildenden Gases hat, bei der Behandlung mit Schwefelsäure ein Oel giebt, das bei 220° C. siedete und die ursprüngliche Zusammensetzung besass. Aber die meisten dieser Oele haben die Zusammensetzung des Terpentinöls C_5H_4 oder $C_{10}H_8$. Eines derselben, Kautschin genannt, giebt mit Chlor ein Oel, $C_{10}H_8 + Cl$.“ Bouchardat (Ann. der Chem. u. Pharm. XXVII, 30) fand unter den Destillationsproducten des Kautschuks Verbindungen von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases und Eupion, aber keine Körper von der Zusammensetzung $n(C_5H_4)$, während Himly (ibid. p. 40) Körper von der letzteren Formel und keine Verbindungen von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases erhielt.

Diese einander so widersprechenden Angaben würden fast zu dem Gedanken führen, dass Kautschuk wie das Ricinusöl je nach der angewandten Temperatur verschiedene Destillationsproducte liefert, und in diesem Falle müsste die Destillation in einem sorgsam geleiteten Versuche Körper geben, deren Zusammensetzung sowohl der des ölbildenden Gases, als auch der des Terpentinöls gleich wäre. Dieses ist jedoch nach den Versuchen des Verf. nicht der Fall.

Die Destillation des Kautschuks wurde in einer eisernen Retorte bei der möglichst niedrigsten Temperatur ausgeführt und unterbrochen, bevor der grössere Theil des letzten Oeles, des Heveën, übergegangen war. Das rohe Destillat, welches Spuren flüchtiger Basen, entstanden aus der geringen Menge des im Kautschuk enthaltenen Caseïns, enthielt, wurde mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, darauf mit Wasser gewaschen und schliesslich

durch Digestion mit Kalihydrat getrocknet. Die so gereinigte Flüssigkeit wurde alsdann durch fractionirte Destillation in zwei Antheile getrennt, der eine zwischen 37—40° C. siedend, der andere zwischen 170—180° C.

Das Destillat, welches den niedrigen Siedepunkt von 37—40° zeigte, gab bei erneuter Destillation den schwankenden Siedepunkt von 36—40°. Die Veränderlichkeit rührte, wie es sich herausstellte, davon her, dass die Verbindung leicht Sauerstoff aus der Luft anzieht, da bei sorgfältiger Rectification mit Natrium der Siedepunkt constant zwischen 37—38° lag.

Den so erhaltenen Kohlenwasserstoff, welcher ebenfalls bei der Destillation von Guttapercha entsteht, nennt der Verf. *Isopren* und giebt ihm die Formel $C_{10}H_8$.

Fünf Elementaranalysen sowohl der aus Kautschuk als auch der aus Guttapercha erhaltenen Flüssigkeit gaben im Mittel:

			Berechnet.	
Kohlenstoff	88,0	C_{10}	60	88,2
Wasserstoff	12,1	H_8	8	11,8
			68	100,0

Diese Zahlen entsprechen der Formel $n(C_5H_4)$.

Zur Ermittelung des Werthes n wurden 5 Bestimmungen der Dampfdichte ausgeführt, welche im Mittel die Zahl 2,44 gaben. Die Rechnung verlangt für die Formel $C_{10}H_8$ die Zahl 2,3493 bei einer Condensation auf 4 Vol.

Das spec. Gew. des Isoprens wurde bei 20° C. zu 0,6823 gefunden. Wenn Isopren in einer theilweise gefüllten Flasche einige Monate aufbewahrt wird, verliert es allmählich seine Dünnflüssigkeit und erlangt gleichzeitig stark bleichende Eigenschaften. Es entfärbt die Indigschwefelsäure, und verwandelt beim Erwärmen Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd. Es ist in der That ozonisirt.

Die auffälligste Erscheinung zeigt das ozonisirte Isopren, wenn man es der Destillation unterwirft. Wird die Temperatur so niedrig gehalten, als zur Verflüchtigung

des unveränderten Antheils nöthig ist, so verdickt sich die Flüssigkeit allmählich, worauf das Ozon plötzlich energisch zu wirken beginnt. Dampfwolken erheben sich, begleitet von einem intensiv scharfen Geruch, und der Inhalt der Retorte verwandelt sich im nämlichen Augenblick zu einer reinweissen, schwammigen, elastischen Masse, welche, wenn vorsichtig bereitet, nur schwache Tendenz an den Fingern zu haften besitzt. Im reinen Zustande ist die Substanz opak, der Luft ausgesetzt oder in der Wärme wird sie durchsichtig, zuerst an den Ecken, darauf durch die ganze Masse. Beim Verbrennen stösst sie den dem Kautschin selbst so charakteristischen Geruch aus. Die Darstellung ist nicht leicht, da die Substanz durch zu starze Hitze leicht zersetzt wird und bei zu schwacher Hitze hartnäckig einen Theil unveränderten Kohlenwasserstoffes zurückhält. Doch zeigt die mit Sorgfalt bereitete Substanz, dass sie eine bestimmte feste Verbindung ist. Die Verbrennung gab folgende Zahlen:

	Gefunden.		Berechnet.	
Kohlenstoff	78,8	C_{10}	60	78,95
Wasserstoff	10,7	H_8	8	10,52
Sauerstoff	10,5	O	8	10,53
	100,0		76	100,00

Die Verbindung ist also $C_{10}H_8O$.

Das wahre Atomgewicht der Verbindung konnte nicht ermittelt werden, da sie nicht ohne Zersetzung flüchtig ist und keine Verbindung mit anderen Körpern eingeht, woraus ein entscheidender Schluss gemacht werden könnte.

Das Destillat, dessen Siedepunkt zwischen 170—180° lag, bestätigte vollständig die Angabe von Himly über das *Kautschin*. Drei Analysen von Kautschin, erhalten sowohl aus Kautschuk wie aus Guttapercha gaben im Mittel die Zahlen:

	Gefunden.		Berechnet.	
Kohlenstoff	88,1	C_{20}	120	88,2
Wasserstoff	11,9	H_{16}	16	11,8
			136	100,0

Die Dampfdichtebestimmung nach Gay-Lussac's Methode gab die Zahl 4,647, während die Rechnung bei einer Condensation auf 4 Vol. zu dem Werthe 4,6986 führt.

Vergleichende Versuche über die Einwirkung von Brom auf Kautschin und Terpentinöl zeigten ebenfalls die Identität in ihrer Zusammensetzung.

Die Terebene zeigen nämlich die sonderbare Eigenschaft, dass 1 Atom (4 Dampfvolum) derselben stets 4 At. Brom zur Erzeugung einer farblosen Flüssigkeit erfordert. Das zu den Versuchen dienende Terpentinöl und Kautschin wurde mit Alkohol verdünnt, so dass die resultirende Flüssigkeit genau 10 p.C. des Kohlenwasserstoffes enthielt. Das angewandte Brom befand sich in wässriger Lösung; 20 C.C. derselben 0,2527 Grm. Brom enthaltend. 20 C.C. der Bromlösung wurden in eine grosse verschliessbare Flasche übergeführt, darauf der verdünnte Kohlenwasserstoff allmählich und unter Umschütteln aus einem Schüster'schen Alkalimeter, das eine gewogene Menge desselben enthielt, hinzugesetzt bis die gemischte Flüssigkeit vollkommen farblos wurde. Das Alkalimeter zeigte alsdann durch den Gewichtsverlust die gebrauchte Menge des Kohlenwasserstoffes an. In 4 Versuchen mit Kautschin und Terpentinöl gaben die Mittelwerthe:

Terpentinöl.	Kautschin.
0,1074,	0,1091,

woraus die Isomerie beider Körper hervorgeht.

Derselbe Versuch wurde auch mit Isopren angestellt, doch führte er nicht zu dem gewünschten Resultat, weil sich ein Theil des Isoprens beim Mischen mit Bromwasser verflüchtigt. Das Isopren verbindet sich mit Brom, selbst bei starker Verdünnung explosivartig. Die leicht bewegliche Bromverbindung wird durch einen Ueberschuss von Kalihydrat fast völlig zur schwarzen Masse zersetzt und giebt bei darauf folgender Destillation eine Flüssigkeit von dem Geruche, welchen unter ähnlicher Behandlung die höheren Isomeren des ölbildenden Gases besitzen.

Das Destillat enthält ausserdem eine Substanz, welche auf die Augen in hohem Grade reizend wirkte.

Nach Gerhardt gehört das Terpentinöl zur Cymenreihe, und Deville hat festgestellt, dass das Terpentinöl beim Durchleiten mit Kohlensäure durch eine zur dunkeln Rothgluth erhitzte Röhre ein Oel $C_{20}H_{14}$, Kohlenoxyd,

Wasser und empyreumatische Producte liefert. Sieht man von den letzteren ab, so erklärt sich der Vorgang durch die Gleichung:

$$\underset{\text{4 Vol. Terpentiöl.}}{C_{20}H_{16}} + \underset{\text{4 Vol. Kohlens.}}{CO_2} = \underset{\text{4 Vol. Cymol.}}{C_{20}H_{14}} + \underset{\text{4 Vol. Wasser.}}{2HO} + \underset{\text{4 Vol. Kohlenoxyd.}}{2CO}.$$

Einige Versuche, welche der Verf. vor schon geraumer Zeit mit Terpentinöl angestellt hatte, leiteten ihn auf die Idee, dasselbe durch abwechselnde Behandlung mit Brom und einem stark elektropositiven Metall in Cymol oder einen demselben isomeren Körper zu verwandeln. Die gleichen Reactionen, welche das Terpentinöl und Kautschin in gewissen Fällen besitzen, machten es wahrscheinlich, dass das letztere bei ähnlicher Behandlung einen ähnlichen Körper geben würde. Der Versuch hat diese Annahme vollständig bestätigt.

Wird zu einem Gemisch von Brom und Wasser in einer Stöpselflasche allmählich und unter Umschütteln Kautschin hinzugefügt, so bildet sich unter erheblicher Temperaturerhöhung ein schweres, zu Boden sinkendes, anfänglich roth, später farblos werdendes Oel, welches nach dem Erkalten harzartige Consistenz annimmt. Seine Charaktere bieten keine Garantie für Reinheit dar. Gleichzeitig bildet sich auch Bromwasserstoffsäure, was anzeigt, dass, während ein Theil Brom sich mit dem Kautschin vereinigt, ein anderer Antheil den Wasserstoff partiell ersetzt.

Wird Terpentinöl unter denselben Umständen behandelt und das erhaltene Oel mit alkoholischer Kalilösung gereinigt, so resultirt die Verbindung $C_{20}H_{15}Br, 2Br, 2HO$.

Diesen Vorgang erklärt die Gleichung:

$$C_{20}H_{16} + 4Br + 2HO = C_{20}H_{15}Br, 2Br, 2HO + HBr.$$

Hiernach bildet sich von je 4 Aeq. Brom 1 Aeq. Bromwasserstoff, und in einem mit 33,2 Th. Brom ausgeführten Versuche wurden wirklich 8,2 Th Bromwasserstoff aufgefunden.

Die aus dem Kautschin nach der oben beschriebenen Methode dargestellte Bromverbindung entwickelt beim Erhitzen Ströme von Bromwasserstoff, und ein Oel destillirt

über, das weniger Brom und Wasserstoff besitzt. Durch Cohobation mit Natrium im Ueberschuss wurde ein farbloser Kohlenwasserstoff erhalten, welcher zwischen 171° und 200° überdestillirt. Derselbe wurde in 4 gesonderte Antheile getrennt. a zwischen 171—177° siedend; b von 177—181°; c von 181—186°; d von 186—200°. Ein gelbliches Oel blieb zurück, dessen Siedepunkt bedeutend höher lag, und das beim Erkalten eine geringe Menge kleiner Krystalle absetzte.

Kautschin und Terpentinöl wirken bei angeführter Behandlung ganz gleich; und es ist bemerkenswerth, dass der erhaltene Kohlenwasserstoff denselben eigenthümlichen Geruch besitzt, von welcher Quelle er auch bereitet sein mag.

Drei Analysen des Kohlenwasserstoffes, erhalten von Terpentinöl und Kautschin (Fraction b und d) gaben nicht von einander abweichende Werthe und die Mittelzahlen:

	Gefunden.		Berechnet.	
Kohlenstoff	89,4	C_{20}	120	89,6
Wasserstoff	10,4	H_{14}	14	10,4
			134	100,0

Diese Zahlen leiten zu der Formel des *Cymol*, $C_{20}H_{14}$; mehr noch die Dichtigkeit der Flüssigkeit, sie wurde zu 0,8664 bei 20° gefunden, was fast mit Gerhardt's Angabe über das spec. Gew. des Cymol, nämlich 0,8610 bei 14° übereinstimmt.

Eine Gleichung für diese Entstehungsweise des Cymol lässt sich nicht gut geben, weil gleichzeitig eine Menge secundärer Producte auftreten. Wird das gebromte Oel vor oder nach der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung destillirt, so erleidet man einen Verlust von nahe 50 p.C., und die Retorte enthält eine schwarze kohlige Masse, welche $\frac{2}{3}$ ihres Raumes einnimmt. Eine ähnliche Erscheinung findet bei der Behandlung mit Natrium statt, und gleichzeitig wird eine gewisse Menge Kautschin oder Terpentinöl regenerirt.

Das oben erwähnte gelbe Oel mit dem hohen Siedepunkt findet sich in nur sehr geringer Menge unter den Producten der Einwirkung von Natrium auf das gebromte

Kautschin, wohl nicht mehr als ein Zehntel des unter 200° siedenden Destillates. Es kocht nur wenig unter 300° C., die erhaltene Menge war indessen zu gering, um eine Bestimmung des Siedepunktes auszuführen. Eine Analyse gab die Werthe:

	Gefunden.		Berechnet.	
Kohlenstoff	89,7	C_{20}	120	89,6
Wasserstoff	10,1	H_{14}	14	10,0
			134	100,0

Die krystallinische Substanz wurde nur in äusserst geringer Menge erhalten. Es ist wohl denkbar, dass sie das Radical Thymyl sein mag, gebildet aus seinem Hydrür, dem Cymol, durch die Einwirkug des Broms.

Der hohe Siedepunkt des gelben Oeles beweist, dass es eine dem Cymol polymere Verbindung ist, für welche vorläufig der Namen *Paracymol* vorgeschlagen wird.

Obgleich die beschriebenen Versuche wenig Zweifel übrig liessen über die Identität des Cymols aus Terpentinöl und Kautschin mit dem aus Cuminol, so erschien in Anbetracht der grossen Anzahl isomerer Körper doch ein *Experimentum crucis*, wenn überhaupt möglich, sehr wünschenswerth. Die scharf ausgesprochenen Eigenschaften der von Hofmann durch Oxydation von Cuminsäure und Cymol entdeckten Insolinsäure gaben ein gutes Mittel an die Hand.

Zu diesem Zweck wurde das erhaltene Cymol mit 8 Th. Schwefelsäure, 8 Th. zweifach-chromsaurem Kali und 12 Th. Wasser wenige Minuten cohobirt. Bald erschienen weisse Flocken, deren Menge zunahm, bis sie einen dem angewandten Cymol gleichen Raumtheil erfüllten. Die rohe Säure wurde mittelst Ammoniak gelöst, filtrirt und mit Chlorwasserstoffsäure wieder gefällt, alsdann mit warmem Wasser, darauf mit kochendem Alkohol und schliesslich mit Aether ausgewaschen. So gereinigt erschien die Säure ganz farblos. Sie wurde wieder gelöst mit Ammoniak, und die Lösung verdampft, bis sich Krystalle des sauren Salzes zu bilden begannen. Alsdann wurde die Lösung durch vorsichtiges Zufügen von Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit salpetersaurem

Silberoxyd gefällt. Beim Erhitzen stieß das Silbersalz den charakteristischen, aromatischen Geruch der insolinsauren Salze aus. Das bei 100° getrocknete Silbersalz, bereitet aus Terpentinöl, Kautschuk und Guttapercha, gab die Zahlen:

	Gefunden.		Berechnet.	
Kohlenstoff	27,6	C_{18}	108	27,4
Wasserstoff	1,9	H_6	6	1,5
Sauerstoff	—	O_8	64	16,3
Silber	54,8	Ag_2	216	54,8
			394	100,0

welche mit der Formel $C_{18}(H_6Ag_2O_8)$ genügend übereinstimmen.

Fügt man langsam Kautschin zu Schwefelsäure (1,845 spec. Gew.) in grossem Ueberschuss, so wird letztere warm, der grössere Theil des Kohlenwasserstoffes geht in Lösung über und Spuren von schwefliger Säure werden entwickelt. Beim Verdünnen mit Wasser erscheint der grössere Theil des Kautschin in verändertem Zustand als eine syrupdicke Flüssigkeit auf der Oberfläche. Wurde die saure Lösung mit Kalk gesättigt, so wurde eine sehr geringe Menge eines Kalksalzes einer gepaarten Schwefelsäure erhalten. Dasselbe ist in Wasser sehr löslich und setzt aus concentrirter Lösung kleine körnige Krystalle ab. Bei 200° getrocknet gab es:

	Gefunden.		Berechnet.	
Kohlenstoff		C_{20}	120	51,1
Wasserstoff		H_{15}	15	6,4
Calcium	8,3	Ca	20	8,5
Schwefel		S_2	32	13,6
Sauerstoff		O_6	48	20,4
			235	100,0

Das Salz hat demnach die Zusammensetzung $C_{20}H_{15}CaS_2O_6$.

Analysen des Kautschuks besitzen wir von Faraday und Ure. Die Angaben des letzteren können nicht richtig sein, weil er nur 9,1 p.C. Wasserstoff fand; ein Resultat, das sich mit der Zusammensetzung der Destillationsproducte des Kautschuks nicht in Einklang bringen lässt. Williams untersuchte zwei Sorten von Kautschuk und fand:

Kohlenstoff	86,3
Wasserstoff	12,1
Asche	0,9
Stickstoff, Sauerstoff u. Verlust	0,7
	100,0

Die nahe Uebereinstimmung in der Zusammensetzung des Kautschuks mit der des Isopren und Kautschin ist bemerkenswerth und scheint zu zeigen, dass die atomistische Constitution des Kautschuks in einfache Beziehung zu den aus seiner Zersetzung durch Hitze hervorgehenden Kohlenwasserstoffen steht.

Aus dem Obigen ersieht man, dass Kautschuk und Guttapercha dieselben Zersetzungsproducte geben. Wird letztere vorsichtig destillirt, so treten dieselben Erscheinungen auf, wie bei ersterem. Das Destillat enthält eine kleine Menge Wasser, das jedoch, anstatt alkalisch, stark sauer reagirt. Die Säure ist flüchtig und scheint ein niederes Glied der Reihe $C_nH_nO_4$ zu sein. Beim Neutralisiren der sauren Flüssigkeit wird der Geruch einer flüchtigen Base bemerkbar. Das ölige Destillat besteht, wie beim Kautschuk, zum grossen Theil aus der dicken unergötzlichen Flüssigkeit, welche Bouchardat Heveën genannt hat. Die Menge des Isopren beträgt darin wohl nicht mehr als 5 p.C., die des Kautschin etwa 20 p.C.

LXIII.

Notizen.

1) *Ueber die aus Anilin und seinen Homologen erzeugten Farbstoffe.*

Den neuesten Mittheilungen von A. Béchamp*) (*Compt. rend. t. LII, p.* 538) über diesen Gegenstand entnehmen wir auszugsweise das Folgende:

*) Vergl. die in Bd. LXXXI, p. 442 von Béchamp über denselben Gegenstand veröffentlichte Abhandlung.

Man kennt bis jetzt nur einen rohen aus Anilin entstehenden Farbstoff, es existiren aber auch mehrere violette Derivate desselben.

1) Das Violett, welches von Perkin isolirt und *Indisin* genannt wurde. Dasselbe entsteht auf nassem Wege, nach der von Fritzsche und Beissenhirtz angegebenen Reaction des Anilins auf saures chromsaures Kali. Es ist mit grüner oder grünlich blauer Farbe löslich in gewöhnlicher Schwefelsäure. Diese Lösung wird durch Zufügen von Wasser violettroth, und weder durch Zusatz eines grossen Ueberschusses an Ammoniak, noch durch überschüssiges saures schwefligsaures Kali entfärbt. Wird zu der mit Wasser verdünnten schwefelsauren Lösung oder zu der mit schwefligsaurem Kali behandelten rauchende Salzsäure gesetzt, so wird sie indigblau und nach Verdünnen mit Wasser wieder violettroth.

2) Das vom Verf. in seiner Abhandlung (dies. Journ. LXXXI, 442) angeführte Violett. Es entsteht bei erhöhter Temperatur in einigen Fällen auf trocknem Wege (200°) durch Einwirkung oxydirender Agentien auf Anilin oder durch die Wirkung chlorirender Agentien auf mit Wasser geignet vermischtes Anilin oder endlich durch Einwirkung des Anilins selbst bei derselben Temperatur auf Fuchsin. Dieses Violett ist weniger löslich in Säuren und Wasser als Fuchsin. Es löst sich mit braunrother Farbe in concentrirter Schwefelsäure; ein Theil desselben wird daraus durch Zusatz von Wasser unverändert gefällt, während sich die Lösung violett färbt. Die wässrige oder schwefelsaure Lösung dieser Verbindung entfärbt sich durch Ammoniak wie das Fuchsin, und die Farbe erscheint wieder beim Sättigen mit einer Säure. Die saure Auflösung entfärbt sich nach Zusatz von saurem schwefligsauren Kali allmählich, und Salzsäure bringt in dieser Lösung weder die ursprüngliche noch eine blaue Färbung hervor. Rauchende Salzsäure giebt mit der Lösung dieses Violetts eine blass rothgelbe Flüssigkeit, welche durch Zusatz von Wasser farblos wird.

Diese zwei Verbindungen haben also sehr verschiedene Eigenschaften, obwohl sie im trocknen und krystalli-

sirten Zustande sich sehr ähnlich sind, und beide einen sehr schönen grünen Kupferglanz zeigen.

Ausserdem scheinen sich aber bei der Erzeugung des Fuchsin noch mehrere andere violette Verbindungen zu bilden, die je nach der Natur der Reagentien verschieden sind. So scheint das aus dem salpetersauren Anilin entstehende Violett andere Eigenschaften zu haben als das Indisin und das oben unter 2) angeführte. Andere Violette entstehen gleichzeitig mit den Substitutionsproducten aus dem Fuchsin selbst; so giebt z. B. diese Base eine violette Farbe bei Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali. (Die hierbei als Endproduct entstehende krystallisirbare Substanz hielt ich anfangs für Chloranil, sie ist jedoch davon verschieden.) In allen diesen Fällen ist jedoch die Trennung dieser Körper zu schwierig und eine Analyse daher für jetzt nicht möglich. Es ist fast unmöglich ein Violett abzuscheiden, das nicht durch Fuchsin gefärbt wäre. Jedoch gelang es mir, durch aufeinanderfolgende Anwendung von Wasser, Alkohol, Aether, Benzin als Lösungs- oder Fällungsmittel Verbindungen zu isoliren, deren Analyse ich bald werde mittheilen können.

Gleichzeitig mit den durch Chlor, Brom, Jod entstehenden violetten Farbstoffen bildet sich eine blaue Substanz und eine neue sehr interessante Base; sie ist violett im isolirten Zustande, fast unlöslich in Wasser und giebt Salze, deren Lösungen eine prachtvolle blaue Farbe zeigen. Diese blauen Lösungen werden durch Alkalien roth und die Base fällt, wenn die Lösungen nicht ausserordentlich verdünnt sind, wieder heraus. Die Base zeigt also die entgegengesetzten Eigenschaften wie Lakmus, sie wird durch Säuren blau, durch Alkalien roth, und ist desshalb wohl mancher Anwendung in der Chemie fähig.

Berthelot hat gezeigt, dass nach Zusatz von Ammoniak zur Phenylsäure bei Gegenwart von Wasser diese mit unterchlorigsaurem Kalk eine schöne blaue Farbe annimmt, und auf die Täuschung aufmerksam gemacht, welche stattfinden kann, wenn man Anilin mit unterchlorigsauren Salzen erkennen will. Es ist diess ganz richtig, jedoch wirkt nur das unreine Anilin so, denn reines Anilin

färbt sich damit nur violett, niemals blau, die blaue Farbe erscheint nur, wenn das Anilin aus Steinkohlentheer stammt, welcher Phenylsäure enthält.

Bringt man 1 Aeq. Phenylsäure und 1 Aeq. Anilin zusammen (z. B. 2 Tropfen von jedem in 60 Grm. Wasser) und fügt dann sorgfältig Lösung von unterchlorigsaurem Kalk zu, so entsteht bald eine prachtvolle rein indigblaue Färbung; fällt man nun den Kalk durch kohlensaures Ammoniak, so bleibt ein gleichfalls blau gefärbtes Ammoniaksalz in der Lösung. Die Säure dieses Salzes ist jedoch roth, denn die Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure roth, durch Alkalien wieder blau, gerade wie Lakmus.

Die rothe Säure dieses Salzes kann zum Färben dienen.

Weder Phenylsäure noch Anilin allein verhalten sich so.

Toluidin wird durch unterschwefligsauren Kalk bekanntlich nur blassroth gefärbt, behandelt man aber 1 Aeq. Phenylsäure und 1 Aeq. Toluidin wie angegeben, so entsteht gleichfalls ein blaues Ammmoniaksalz mit rother Säure.

Bei Berthelot's Reaction geht auch öfters durch Zusatz von Säure die Farbe in Roth über.

---

2) *Ueber das magnetische Chromoxyd.*

Diese von Wöhler zuerst beobachtete Oxydationsstufe (s. dies. Journ. LXXVII, 502) hat A. Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVIII, 61) näher untersucht.

Die Darstellungsweise ist die von Wöhler angegebene, und wenn man recht gleichmässiges Product haben will, muss der Zustrom der Acichloriddämpfe recht regelmässig sein. Je höher die Temperatur, um so mehr entsteht Chromoxyd. Aber auch bei grösster Vorsicht ist die Bildung des letzteren nicht ganz zu vermeiden. Da wo die Temperatur in der Röhre am niedrigsten ist, bildet sich eine unkrystallinische schwarzbraune Masse, die an der Luft zerfliesst.

Die magnetische Verbindung lagert sich in stark glänzenden violett durchscheinenden Krystallkrusten ab, die leicht vom Chromoxyd unterscheidbar sind. Wenn sie mit letzterem innig gemengt sind, kann man ebenfalls eine Trennung durch Wasser bewerkstelligen, indem das zerriebene Pulver des Oxyds leicht abschlämmbar ist von dem schweren Pulver der magnetischen Verbindung. [Es ist diess auffallend, da das spec. Gew. der letzteren geringer ist, als das des Chromoxyds. D. Red.] Auf solche Weise zugerichtetes Präparat der magnetischen Verbindung verlor beim Glühen 4,7 p.C.

Das aus den chromoxydfreien Krusten mit Wasser zerriebene und getrocknete Pulver, wenn es mit dem Magnet ausgezogen ist, verlor im Glühen 6,5 p.C.

Ein drittes Präparat sehr reiner Krystalle wurde mit Wasser zerrieben, vom feinen Pulver durch Schlämmen befreit und dann mit Kalilauge beinahe zur Trockne gedampft. Das mit Wasser ausgewaschene schwarze Pulver, nachdem es mit Salzsäure gekocht, gewaschen und getrocknet war, verlor im Glühen 5,88 p.C.

Eine vierte Probe endlich verlor durch Glühen im Wasserstoff 5,15 p.C.

Auf andere Weise, durch Zuführung von Sauerstoff zu dem Chromoxyd, gelang die Bildung der magnetischen Verbindung nicht, wohl aber durch angemessene Erhitzung von Chromsäure für sich allein oder auch in einem Strom von Sauerstoffgas.

Berechnet man aus den Daten der drei letzten Analysen (6,5, 5,88 und 5,14) die Sauerstoffproportion für das Metall, so besteht die magnetische Verbindung aus Cr_5O_9, welche, um in Oxyd überzugehen, einen Gewichtsverlust von 5,84 p.C. erleiden muss. Diess würde wohl eine Verbindung von $\ddot{C}r_2\ddot{C}r$ sein, also nicht, wie Wöhler vermuthete, eine Verbindung von Oxydul mit Oxyd.

Die magnetische Verbindung — fünfbasisch-chromsaures Chromoxyd — ist sehr beständig, unlöslich in Salz-, Salpetersäure und Königswasser, auch in einem Gemisch von Fluorwasserstoff und Salpetersäure; wird durch ko-

chende Alkalien nur langsam, durch schmelzende leicht gelöst. Spec. Gew. bei $10^0 = 4$.

Die Krystallform derselben, unter dem Mikroskop gesehen, stellt sich als Prisma mit rhombischer Basis dar.

---

3) *Analyse des Stilbits.*

Die bisherigen Analysen stimmen zwar darin überein, dass der Sauerstoff der Basen und der Säure sich wie 1:3 verhalten, aber in dem Verhältniss der Basen $\dot{R}$ zu $\ddot{\dot{R}}$ und im Wassergehalt weichen sie von einander ab.

Rammelsberg hat desshalb einen schön krystallisirten Stilbit von Teigerholm (Island) von Neuem untersucht (Pogg. Ann. CX, 525).

Das lufttrockne Pulver verlor über Schwefelsäure 1,91 p.C., beim Glühen noch 13,57 p.C., und 100 Th. des lufttrocknen Pulvers gaben:

$\ddot{S}i$	59,63
$\ddot{A}l$	15,14
$\dot{C}a$	6,24
$\dot{K}$	2,35
$\dot{N}a$	0,46
$\dot{H}$	15,48
	99,30

Es verhalten sich also, einen kleinen Ueberschuss von Säure abgerechnet, die Sauerstoffmengen $\dot{R} : \ddot{A}l : \ddot{S}i : \dot{H} = 1:3:12:6$; zieht man aber den Wasserverlust über Schwefelsäure ab, so ist die Relation 1:3:12:5. Indessen ist 2 p.C. hygroskopisches Wasser wohl zu viel, und darum giebt der Verf. ersterem Verhältniss den Vorzug.

Darnach ist die Formel:

$$\dot{R}_2\ddot{S}i_3 + \ddot{A}l_2\ddot{S}i_9 + 12\dot{H} \text{ oder}$$
$$\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i_3 + 6\dot{H},$$

welche mit der des Desmin gleichlautend ist.

---

4) *Neues Reagens auf schweflige Säure.*

Dasselbe besteht nach C. Boedeker in dem A treten einer rosenrothen Färbung, wenn ein schwefli saures Salz unter gewissen Umständen mit Nitroprussidnatrium zusammentrifft. (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVII, 193.)

Die rosenrothe Färbung ist sehr schwach, wenn die Lösung arm an schwefliger Säure ist, sie wird aber verstärkt, wenn man vorher dem Nitroprussid Zinkvitriol in reichlicher Menge zusetzt und bekommt sogar eine Schattirung ins Purpurfarbige, wenn man dann noch etwas Blutlaugensalzlösung hinzufügt.

Die Hauptbedingung für das Zustandekommen der Reaction ist Neutralität der Lösungen, wenigstens müssen starke Säuren, wie ätzende und einfach kohlensaure Alkalien abwesend sein. Aber zweifach kohlensaures Natron, welches man zur Absättigung der Säure benutzt hat, hindert nicht die Reaction; wesshalb man etwaiges ätzendes oder einfach kohlensaures Alkali mit Essigsäure absättigt und dann mit Bicarbonat letztere neutralisirt.

Unlösliche schwefligsaure Salze müssen zuvor in lösliche verwandelt und die Basen, welche mit schwefliger Säure ein unlösliches Salz geben, entfernt werden.

---

5) *Neuer Alkohol aus dem Harz von Ficus rubiginosa.*

Durch Behandlung des ausgeschwitzten Saftes der australischen Fic. rubig. mit Alkohol gelang es Warren de la Rue und H. Müller (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXVI, 255), ein amorphes Harz und die essigsaure Verbindung eines Aethers auszuscheiden, dessen Radical die Verf. *Sykoceryl* nennen.

Das essigsaure Sykoceryloxyd, welches sich krystallisirt ausscheidet, wird durch Aether von einer ihm hartnäckig anhaftenden krystallinischen Substanz befreit und

besteht dann aus $C_{40}H_{32}O_4$. Mit weingeistiger Lösung von Aethernatron behandelt, liefert es einen schön krystallisirten dem Caffeïn oder Asbest ähnlichen Körper von der Zusammensetzung $C_{36}H_{30}O_2$, den die Verf. als einen dem Benzylalkohol homologen Alkohol betrachten.

Durch Behandlung desselben mit Chlorbenzoyl und Chloracetyl erhielt man Verbindungen, von denen die letztere mit der aus dem rohen Harz gewonnenen identisch war. Die Oxydationsproducte, welche durch Salpetersäure und Chromsäure entstehen, schienen die dem Alkohol zugehörige Säure und das Aldehyd zu sein.

Druckfehler.

Bd. LXXX, pag. 200, Z. 5 v. u. l.: **Parabel** st. Parallele.
Bd. LXXXI, „ 452, Z. 18 v. u. l.: **Untersuchung in der**, st. Untersuchung, die in der.
pag. 453, Anmerkung, Z. 6 v. u. l.: **und** st. nur.
„ 454, Z. 14 v. o. l.: **nur wenig über** st. nur über.
„ 454, Anmerkung, Z. 3 v. u. l.: **d. i.** st. oder.
„ 455, Z. 13 v. o. l.: **besser** st. schwer.
„ 459, Z. 4 v. o. l.: **haben** st. hatten.
„ 459, Z. 1 v. u. l.: **abgeschiedenen Oeles** st. Abgeschiedenen.
pag. 468, Z. 9 v. o. l.: **sauren und** st. sauren.
„ 473, Z. 5 v. o. l.: **und thäte es** st. und.
„ 475, Z. 1 v. u. l.: **neuen** st. meinen.
„ 481, Z. 14 v. u. l.: **wie schnell** st. wie.
Bd. LXXXIII, „ 65, Z. 6 v. u. l.: **Wenn die Einwirkung der** N st. wenn die Zersetzung.
pag. 79, Z. 22 v. u. l.: **1 Cylinder** st. 10 Cylinder.
„ 79, Z. 13 v. u. l.: **0,005336** st: 0,005335.
„ 80, Z. 2 v. o. ist vergessen: **0,3727 Substanz gaben 0,5228 JAg.**
pag. 85, Z. 3 v. u. l.: **wahrscheinlich** st. anzunehmen.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.